

Tetrapirroles en superficies metálicas y óxidos: reactividad y estructura.



Rubén González Moreno
Departamento de Física de la Materia Condensada
Universidad Autónoma de Madrid

Tesis presentada para optar al título de
Doctor en Física

Octubre 2012

Directora: Dra. Celia Rogero Blanco

Índice general

Índice de figuras	v
Índice de tablas	ix
1. Introducción	1
1.1. Motivación: Deficiencia energética y vías de solución.	2
1.2. Células solares orgánicas	2
1.3. Búsqueda de nuevos materiales	4
1.4. Interacción molécula-electrodo	7
1.5. Objetivos y estructura de la tesis	8
2. Técnicas experimentales	11
2.1. Espectroscopía de Fotoelectrones por irradiación con rayos X (XPS) . .	13
2.1.1. Proceso físico: Efecto fotoeléctrico	13
2.1.2. Espectro de XPS	16
2.1.3. Cálculos del corrimiento químico a partir de primeros principios.	29
2.2. Absorción de rayos X (NEXAFS)	31
2.2.1. Proceso físico	32
2.2.2. Métodos de detección de electrones (Electron yield)	34
2.2.3. Normalización y corrección de fondo	37
2.2.4. Dependencia angular	40
2.3. Microscopía de efecto túnel	46
2.4. Experimentos realizados	52
2.4.1. Equipos experimentales utilizados	52
2.4.2. Detalles de la preparación de los experimentos	57
2.4.3. Detalles de las moléculas utilizadas	58

ÍNDICE GENERAL

3. Protoporfirina IX en superficies metálicas	61
3.1. Introducción	62
3.2. Metalización directa de H ₂ PPIX con átomos de Cu del substrato	63
3.2.1. Reacción de coordinación en superficies	63
3.2.2. Evidencias espectroscópicas de la metalización directa	64
3.3. Puente de hidrógeno coordinado intermolecular	74
3.3.1. Definición puente de Hidrógeno	74
3.3.2. Evidencias experimentales en XPS	76
3.3.3. Cálculos CLS para el modelo de puente de H coordinado	82
3.4. Geometría de absorción de H ₂ PPIX en Cu(110)	90
3.4.1. Adsorción a baja temperatura	90
3.4.2. Auto-organización a temperatura ambiente	94
3.5. Conclusiones	109
4. Conformación superficial por mediación molecular: H₂Pc en Cu(110)	111
4.1. Introducción	112
4.2. Evolución con el aumento del recubrimiento de H ₂ Pc en Cu(110) a RT .	113
4.3. Metalización directa de H ₂ Pc inducida por calentamiento.	125
4.4. Conformación de la superficie con el calentamiento	126
4.5. Conclusiones	136
5. Comportamiento de tetrapirroles de Zn en la superficie de Cu(110)	139
5.1. Introducción	140
5.2. Diferencias entre altos y bajos recubrimientos.	141
5.2.1. Efecto de la superficie en los niveles internos.	142
5.2.2. Geometría de absorción	156
5.3. Efectos de la temperatura	162
5.3.1. Bajas temperaturas: efecto de la transferencia de carga local . .	162
5.3.2. Altas temperaturas: pérdida de ligandos.	165
5.4. Conclusiones	166

6. Adsorción de Protoporfirina IX en nano-estructuras de ZnO	169
6.1. Introducción	170
6.1.1. Superficies de ZnO	173
6.1.2. Procedimientos de inmovilización de las moléculas (sensibilización)	174
6.2. Anclaje de las moléculas a los nanocilindros de ZnO	176
6.3. Inmovilización en superficies monocristalinas de ZnO.	181
6.4. Ataque químico en la interfase	184
6.5. Conclusiones	186
7. Conclusiones	189
Referencias	191

ÍNDICE GENERAL

Índice de figuras

1.1. Esquema de una célula solar genérica	3
1.2. Ejemplos de arquitecturas de células solares	5
2.1. Proceso XPS	15
2.2. XPS - Espectro Cu(100)	17
2.3. Esquema de la densidad de estados.	19
2.4. Procesos de relajación	19
2.5. Profundidad de muestreo	23
2.6. Esquema proceso de absorción NEXAFS	33
2.7. Esquema de adquisición de NEXAFS	35
2.8. Modelos geométricos de orbitales moleculares	41
2.9. Esquemas vectoriales para la dependencia angular de los espectros de NEXAFS	44
2.10. Diagramas de de barras de potencial para el caso efecto túnel unidi- mensional	48
2.11. Esquema de funcionamiento de un STM	50
3.1. Evidencias espectroscópicas de la metalización	65
3.2. XPS-Metalización de H2PPIX en superficies de Cu	67
3.3. XPS-Metalización de H2OEP en superficies de Cu	69
3.4. XPS - No Metalización en superficies de Au	70
3.5. NEXAFS-Metalización en superficies de Cu	72
3.6. XPS-H2PPIX en Cu a LT	74
3.7. Diagrama cualitativo de la intensidad de los puentes de H	75
3.8. Puente de H coordinado-Espectros XPS de N1s baja temperatura	77

ÍNDICE DE FIGURAS

3.9. XPS-Nivel interno N 1s de H2PPIX en disolución	80
3.10. XPS-Nivel interno O 1s de H2PPIX en Cu	81
3.11. DFT- CLS para anillos tetrapirrónico y grupo carboxilo	84
3.12. DFT- Optimización del sistema anillo tetrapirrónico + grupo carboxilo .	86
3.13. DFT - Sistemas alternativos más complejos	87
3.14. DFT - Sistema final con el puente de H coordinado	89
3.15. STM- Evaporación de H2PPIX en Cu(110) a LT	91
3.16. NEXAFS - Comparativa de evaporación sa bajo y alto recubrimiento de la H2PPIX en Cu(110)	92
3.17. Modelo de adsorción de H2PPIX en Cu(110)	94
3.18. STM-adsorción de H2PPIX en Cu(110) a RT	95
3.19. Secuencia temporal de H2PPIX en Cu(110)	97
3.20. STM- Evolución y altura de estructuras ordenadas	98
3.21. STM - Evolución con la temperatura de una sub-monocapa de H2PPIX en Cu(100)	99
3.22. STM - Dominios ordenados de H2PPIX en Cu(110)	101
3.23. STM-Estructura molecular de H2PPIX en Cu(110) a distintos voltajes .	102
3.24. STM - Análisis de la conmesuración de la H2PPIX en Cu(110)	103
3.25. STM - Modelo de conmesuración para los dos dominio de CuPPIX en Cu(110)	103
3.26. NEXAFS-H2PPIX en Cu(110)	104
3.27. DFT - Modelo de adsorción de CuPPIX en Cu(110)	107
3.28. DFT-Modelo de moléculas de H2PPIX adsorbidas en Cu(110)	108
4.1. STM - Evolución de la estructura superficial con el recubrimiento de H2Pc en Cu(110)	114
4.2. STM -Moléculas de H2Pc en los bordes e escalones de Cu(110)	115
4.3. NEXAFS - Geometría de absorción para submonocapas de H2Pc en Cu(110)	117
4.4. XPS - evolución con el recubrimiento de H2Pc en Cu(110) a RT	119
4.5. NEXAFS - Evolución con el recubrimiento de H2Pc en Cu(110) a RT .	121
4.6. Asignación de las distintas posiciones	124
4.7. XPS - Metalización de la H2Pc en Cu(110)	125

ÍNDICE DE FIGURAS

4.8. NEXAFS - Metalización de H2Pc en Cu(110)	127
4.9. STM - Calentamiento a T _j 450K del sistema de H2Pc en Cu(110)	130
4.10. STM - Reestructuración de la superficie de Cu.	131
4.11. STM- Detalle del conformado superficial inducido por CuPc en Cu(110)	133
4.12. STM- Reestructuración a bajos recubrimiento de CuPc en Cu(110)	135
4.13. NEXAFS - Orientación de las CuPc en la superficie reestructurada.	137
5.1. Zn-Tetrapirroles	141
5.2. XPS - ZnPc en Cu(110) a RT	143
5.3. XPS - ZnOEP en Cu(110) a RT	149
5.4. XPS - ZnPPIX en Cu(110) a RT	153
5.5. NEXAFS para alto y bajo recubrimiento de la molécula ZnPc evaporada sobre Cu(110) a distintas temperaturas	158
5.6. NEXAFS para alto y bajo recubrimiento de la molécula ZnOEP evapo- rada sobre Cu(110) a distintas temperaturas	159
5.7. NEXAFS para alto y bajo recubrimiento de la molécula ZnPPIX evapo- rada sobre Cu(110) a distintas temperaturas	161
5.8. XPS - ZnPPIX en Cu(110) a LT	163
5.9. Efectos de la superficie sobre moléculas depositadas a T<300 K en Cu(110)	164
5.10. XPS - Evolución con altas temperaturas para porfirinas en Cu(110)	166
6.1. Esquema de una DSSC	170
6.2. Estructura cristalográfica de ZnO	174
6.3. SEM-Nanocilindros de ZnO	175
6.4. NEXAFS - Distintas Protoporfirina IX inmovilizadas en nanocilindros de ZnO por el Procedimiento 1	177
6.5. NEXAFS - Distintas Protoporfirina IX inmovilizadas en nanocilindros de ZnO por el Procedimiento 2	179
6.6. NEXAFS - Dependencia con la polarización de la molécula H2PPIX adsorbida en superficies de ZnO	182
6.7. NEXAFS - Borde de absorción 2p del Zn para H2PPIX en superficies de ZnO	185

ÍNDICE DE FIGURAS

Índice de tablas

2.1. Tetrapirroles utilizados en la tesis	58
4.1. Interpretación de las resonancias encontradas en el borde de absorción del N 1s para H2Pc	122
4.2. Interpretación de las resonancias encontradas en el borde de absorción del C 1s para H2Pc	124
5.1. Asignación de componentes de espectros de XPS para alto recubrimiento de ZnPc en Cu(110)	147
5.2. Asignación de componentes de espectros de XPS para bajo recubrimiento de ZnPc en Cu(110)	147
5.3. Asignación de componentes de espectros de XPS para alto recubrimiento de ZnOEP en Cu(110)	151
5.4. Asignación de componentes de espectros de XPS para bajo recubrimiento de ZnOEP en Cu(110)	151
5.5. Asignación de componentes de espectros de XPS para alto recubrimiento de ZnPPIX en Cu(110)	155
5.6. Asignación de componentes de espectros de XPS para bajo recubrimiento de ZnPPIX en Cu(110)	155

ÍNDICE DE TABLAS

1

Introducción

Contenido

1.1. Motivación: Deficiencia energética y vías de solución. . . .	2
1.2. Células solares orgánicas	2
1.3. Búsqueda de nuevos materiales	4
1.4. Interacción molécula-electrodo	7
1.5. Objetivos y estructura de la tesis	8

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Motivación: Deficiencia energética y vías de solución.

El crecimiento de la demanda energética mundial se ha estimado que se duplicará para el año 2050 y podría llegar a triplicarse al final del siglo. Esto no solo podría significar un problema energético y económico. Si mantenemos la producción de energía basada en el uso de combustibles fósiles los problemas medioambientales alcanzarán cotas críticas. Por tanto, el desarrollo de tecnologías que nos proporcionen fuentes de energía de menor coste económico y medioambiental es uno de los retos más acuciantes para la sociedad actual.

La energía solar es claramente la fuente de energía más abundante que podemos encontrar en el planeta. La energía que llega en un día a la Tierra en forma de radiación ($\sim 4.3 \times 10^{20} J$) es similar a la consumida en el planeta en un año ($\sim 4.3 \times 10^{20} J$) (1). Las tecnologías que están abordando el reto de convertir luz solar en electricidad por medio de las células solares fotovoltaicas están reduciendo drásticamente el coste por vatio de la electricidad útil. En este contexto, nuevos materiales más eficientes en la absorción de la luz, nuevas técnicas para aumentar el espectro absorbido y nuevas soluciones basadas en nanoestructuras pueden revolucionar la producción solar de electricidad. El desarrollo tecnológico y la exitosa comercialización de las células solares de monocristales semiconductores demuestra lo prometedoras y factibles que son las tecnologías fotovoltaicas. Nuevas soluciones basadas en capas delgadas, semiconductores orgánicos, fotosensibilización y *quantum dots* ofrecen interesantes alternativas para fabricar sistemas más baratos, eficientes y duraderos. Este es el contexto en el que se enmarcan los estudios de esta tesis.

1.2. Células solares orgánicas

Consideremos una célula solar genérica como la mostrada en la Figura 1.1. Ésta consta principalmente de tres partes: el material que absorbe la luz y en el que se genera el par electrón-hueco, el material aceptor de electrones y el material donador de electrones (aceptor de huecos). Para el correcto funcionamiento de las células se necesitan colocar los cuatro niveles de energía implicados y esquematizados en la Figura 1.1 de tal forma que se puedan 'empujar' los electrones excitados hacia el aceptor y ocupar los huecos generados con electrones provenientes del donador, como indican las flechas de la Figura 1.1. En un semiconductor estos niveles son el máximo nivel de la banda de

valencia (VBM, del inglés *valence band maximum*) y el nivel mínimo de la banda de conducción (CBM, del inglés *conduction band minimum*). En una molécula el VBM corresponde al orbital molecular ocupado con energía más alta (HOMO del inglés *highest occupied molecular orbital*) y el CBM corresponde al orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO, del inglés *lowest unoccupied molecular orbital*).

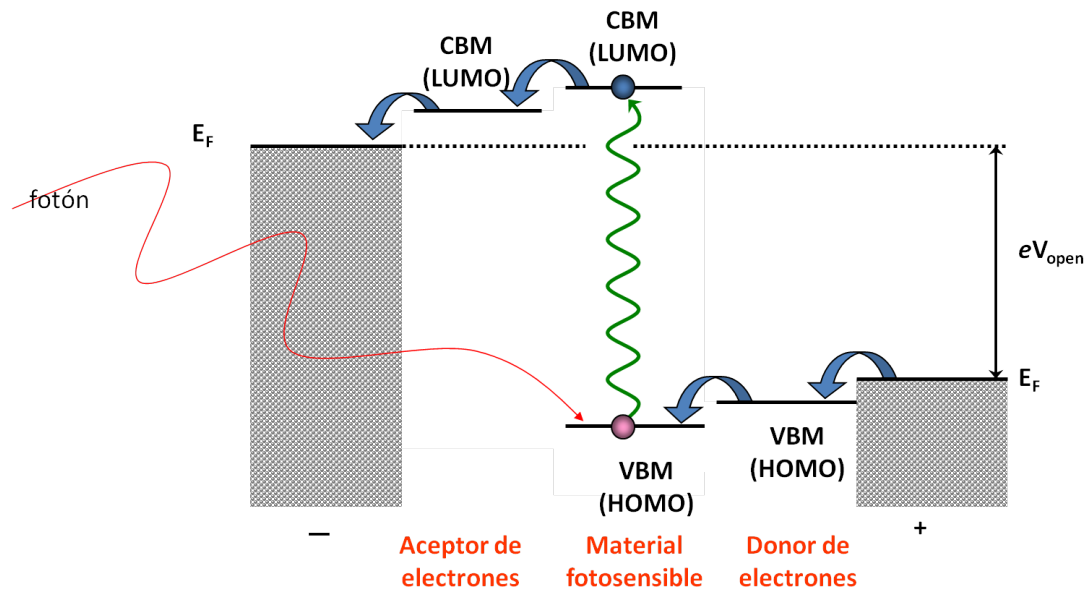


Figura 1.1: Esquema de una célula solar genérica

Con el objetivo de hacer máximo el voltaje, la diferencia de energía entre los niveles adyacentes debe ser pequeña. Pero para maximizar la corriente, se necesita una gran diferencia de energía que separe los electrones de los huecos rápidamente y de este modo minimice la recombinación. La optimización del producto corriente-voltaje requiere un compromiso en el espaciado de los niveles de energía. En una célula solar de silicio estándar todas estas funciones están combinadas en un único material que deja muy poco margen para innovaciones. Sin embargo, en las células solares orgánicas combinando diferentes materiales es posible separar las funciones de absorción de la luz, captura de electrones e inyección de electrones y optimizarlos individualmente. Ésta es una oportunidad única para la física del estado sólido, en conjunción con la química, para contribuir al reto energético que nos afecta a todos. Hay mucho margen para el desarrollo de nuevos materiales para células solares orgánicas.

1. INTRODUCCIÓN

Como toda nueva tecnología, estos dispositivos orgánicos se han desarrollado muy rápido. Comenzando desde la más simple configuración, basada simplemente en materiales orgánicos encapsulados entre dos conductores, células solares denominadas conexión simple (*single junction* en inglés), y conexión heterogénea (*heterojunction*) Figura 1.2a, los diseños han evolucionado para combinar semiconductores con moléculas orgánicas (células solares híbridas) en una célula electroquímica formando las células solares mejoradas con materiales fotosensibles (DSSC, del inglés *Dye-sensitized solar cell*), también conocidas como células Grätzel en honor a su impulsor (2, 3). Las moléculas fotosensibles se combinan con nanopartículas de semiconductores con una banda prohibida que se puede variar. Por ejemplo, materiales aceptores baratos, tales como el TiO_2 , Fe_2O_3 o ZnO , tienen eficiencias altas de recolección para las células solares orgánicas.

El versátil diseño de las DSSCs Figura 1.2b nos permite aprovechar el enorme progreso que se está haciendo en diseño de materiales a medida por medio de técnicas de nanoestructuración, ensamblajes supramoleculares y crecimiento epitaxial. Estos materiales altamente controlables podrían convertirse en la clave para producir células solares radicalmente diferentes con eficiencias mucho mayores. Con la gran variedad de materiales en consideración es crucial acelerar la preselección de aquellas combinaciones más prometedoras (4, 5).

1.3. Búsqueda de nuevos materiales

Un ejemplo es la consideración de la propia molécula orgánica, teniendo en cuenta también su interacción con el sustrato. Las moléculas orgánicas utilizadas son, en general, organometálicos, es decir, moléculas con un ión metálico. Particularmente, para las células Grätzel por ejemplo, el diseño original que ha dado grandes resultados estaba basado en moléculas con un centro de Ru (2, 3). Otras moléculas orgánicas fotosensibles, tales como las porfirinas o las ftalocianinas (moléculas tetrapirrólicas), presentan una ventaja y es el hecho de que su átomo metálico central puede ser muy variado entre los elementos de la tabla periódica. Sobre todo se estudian para la primera fila de los metales de transición y metales nobles la transición $2p \rightarrow 3d$. Éstos presentan una rica estructura de multipletes que se originan de la interacción del nivel parcialmente lleno $3d$ consigo mismo y con los huecos en el $2p$ (6–9). Estos estados metálicos son

1.3 Búsqueda de nuevos materiales

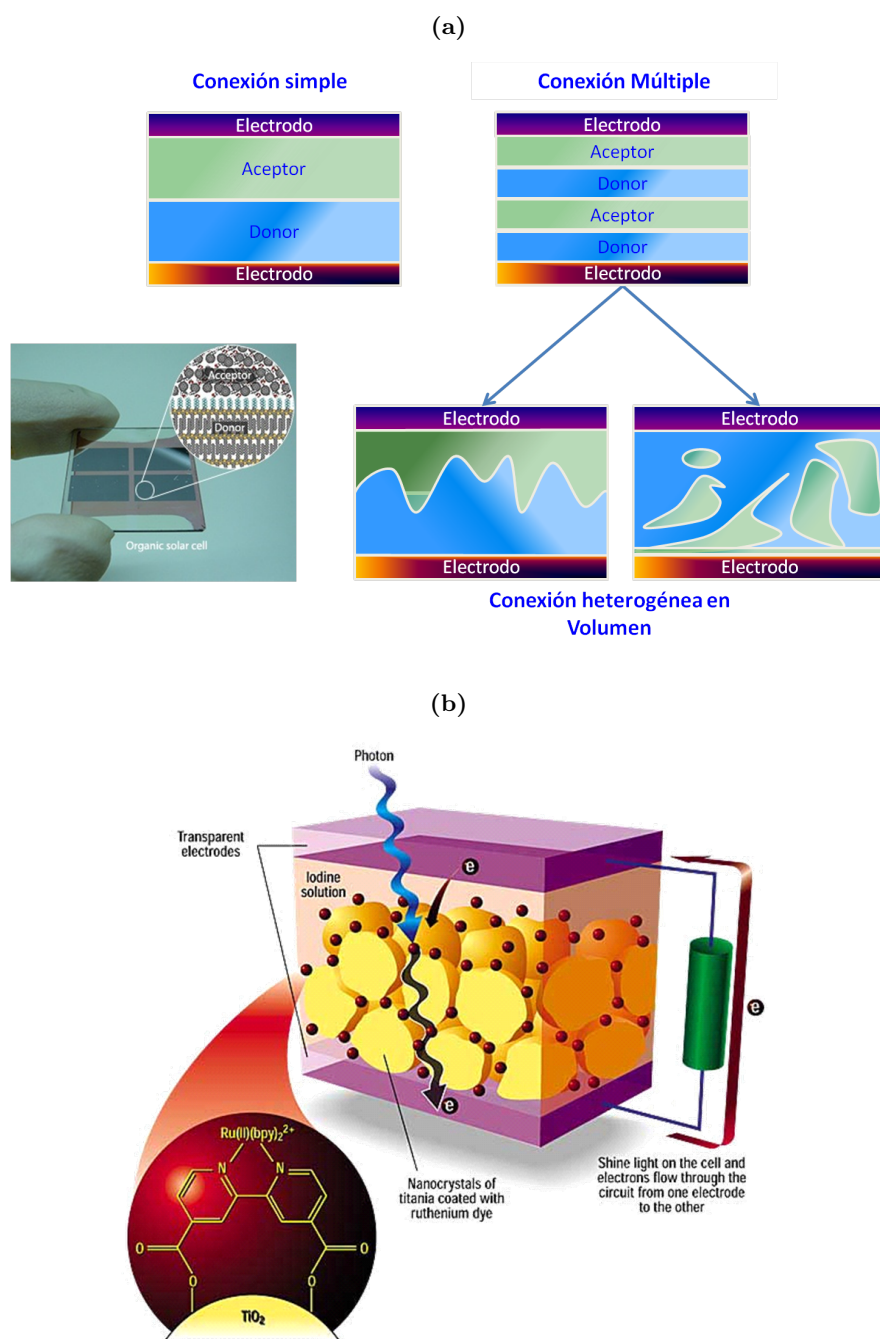


Figura 1.2: Ejemplos de arquitecturas de células solares orgánicas

1. INTRODUCCIÓN

muy relevantes para las células solares fotosensibilizadas, las cuales típicamente utilizan moléculas orgánicas que contienen en su centro un metal de transición de la segunda fila como es el Rutenio. Como este material es escaso y muy caro, puede ser útil evaluar las posibilidades de los materiales de la primera fila como alternativa a estos ya que uno de los objetivos principales es diseñar dispositivos baratos y con materiales abundantes.

La elección de los tetrapirroles está inspirada en la naturaleza. Las moléculas de Metallo-Protoporfirinas IX forman complejos biológicos esenciales para la vida modificando sus funcionalidades según la naturaleza del átomo metálico. Algunos ejemplos son la hemoglobina (Fe), que es responsable del transporte de oxígeno en los animales o la clorofila (Mg) que es el centro activo para la captación de la energía lumínica en el proceso de la fotosíntesis (10, 11). Esta última característica es la que ha motivado la investigación de este tipo de moléculas en el campo de las aplicaciones fotoluminiscentes, siendo buenas candidatas para la construcción de dispositivos fotónicos, como son células solares y fotodiodos orgánicos (12, 13).

La cuestión que surge es porqué el Fe o Mg pueden realizar esas tareas en sistemas bioquímicos naturales mientras que solamente parece funcionar el Ru para los sistemas fotovoltaicos artificiales. En los últimos años, las moléculas con anillos tetrapirrólicos, en especial porfirinas, han sido estudiadas de manera intensiva en el contexto de las aplicaciones fotoluminiscentes (5, 14–16). De hecho, los mayores valores de eficiencia medidos en laboratorio para una célula solar orgánica han sido obtenidos para una célula solar fotosensibilizada (DSSCs) con un tinte basado en estas moléculas (17, 18).

Sin embargo, la alta reactividad de algunos de estos compuestos con metales hace que su uso sea realmente complicado y dificulta mucho su funcionalidad final. Así por ejemplo, uno de los problemas potenciales de la utilización de moléculas basadas en Fe para la transferencia de carga en células fotovoltaicas es su gran reactividad química. Los átomos de Fe en la ftalocianinas presenta un estado de oxidación Fe^{2+} que se ha demostrado que es inestable en aire frente al Fe^{3+} (19). El grupo *hemo* está formado por un anillo de Protoporfirina IX con un ión ferroso Fe^{2+} . La oxidación del ión ferroso a férrico implicará que el grupo *hemo* no podrá volver a establecer enlaces reversibles con el O para su transporte. Esto demuestra que es crucial tener un buen control de la química en la interfase.

Para electrocatálisis en entornos reactivos, tales como los presentes en los procesos de conversión de energía solar, es importante fijar las moléculas activas a las superficies

de electrodos. Uno de los ánodos transparentes más utilizados es el TiO_2 . De hecho el diseño original de las células DSSCs incluyen nanopátículas de TiO_2 . Dado que éstas están distribuidas aleatoriamente sobre un soporte transparente, normalmente ITO (*Indium Tin Oxide*), se trabaja en buscar alternativas de nanoestructuración de superficies con objeto de mejorar las eficiencias. Entre todos los semiconductores con una banda prohibida ancha el ZnO es uno de los mejores candidatos (20). El ZnO además de poseer un ancho de banda prohibida igual al del TiO_2 presenta incluso mayor movilidad de electrones (un orden de magnitud mayor que el TiO_2 anatasa) y la ventaja de crecer fácilmente nanoestructuras cristalinas, cosa muy difícil de conseguir en TiO_2 (21–24).

Un problema significativo en estos diseños es la importante corrosión de los electrodos, sobre todo del cátodo a potenciales mayores que 1 V, que son comunes en estos procesos. Hasta ahora, los dispositivos se diseñaban con materiales caros como el Pt para conseguir durabilidad. Recientemente se ha demostrado que los electrodos policristalinos de diamante sintético puede mitigar el problema de la corrosión ya que se mantiene estable incluso a potenciales fuertemente oxidantes (25, 26).

1.4. Interacción molécula-electrodo

En la exploración sistemática del amplio espectro de materiales, se necesita conocer los niveles de energía de forma independiente de los materiales involucrados en el proceso, así como estos niveles se pueden ver afectados por la interacción de los distintos componentes. Dado que los materiales están en contacto inmediato cada uno con el otro en la interfase, es primordial tener herramientas que nos revelen la química en esa interfase así como la configuración de los átomos y las moléculas en ella. Procesos como el crecimiento de materiales y el calentamiento pueden causar reordenamiento de los enlaces, oxidación, difusión, auto-ensamblado, etc. En electrónica orgánica tanto el orden como la orientación de los sistemas π son parámetros importantes para determinar el solapamiento de los sistemas π de las moléculas adyacentes. Por tanto, en este punto las técnicas de ciencia de superficies se hacen muy útiles para el estudio de estas propiedades. Asimismo, en los procesos de funcionalización de las superficies pueden producirse reacciones químicas supramoleculares que afecten al funcionamiento final

1. INTRODUCCIÓN

del dispositivo. De nuevo, las técnicas de física de superficies serán las imprescindibles para entender estos procesos.

También es relevante el estudio de los enlaces intermoleculares de las moléculas adsorbidas en una superficie. En la mayoría de los casos, estas interacciones son débiles y pueden considerarse en el contexto de la química supramolecular. Esta disciplina estudia la organización de sistemas basados en interacciones no-covalentes, débiles y reversibles (27, 28), tales como puentes de H, coordinación metálica, atracción hidrofóbica, van der Waals, π — π o interacción electrostática. Entre éstas, el puente de hidrógeno es una de las más importantes en química, biología, farmacología, etc. (29–31).

1.5. Objetivos y estructura de la tesis

Los trabajos que presentamos en esta tesis doctoral están encaminados a aportar información sobre el comportamiento de las porfirinas y ftalocianinas en la interfase con sustratos con objeto de estudiarlos como posibles candidatos a estar presentes en diseños de células solares. El planteamiento fijado para la consecución de los objetivos fue partir de sistemas sencillos, como son las superficies metálicas sobre las que se evaporan moléculas en condiciones de ultra alto vacío, obtener conclusiones bien fundamentadas e intentar aplicar lo aprendido en sistemas más complejos que en este caso implican superficies de óxidos y funcionalización desde disolución. Para ello utilizamos una combinación de técnicas de microscopía y espectroscopía de física de superficies. En el Capítulo 2 se hace una breve introducción a las mismas.

Comenzamos por tanto en el Capítulo 3 estudiando el sistema modelo que implica una molécula de porfirina, Protoporfirina IX, y superficies cristalinas metálicas, principalmente Cu(110): H₂PPIX/Cu(110). Valiéndonos de las ventajas que aporta la espectroscopía de fotoemisión al análisis químico superficial, estudiamos el comportamiento de la molécula sobre el sustrato y como varía éste con la temperatura. De ahí se desvela que dicha molécula sufre fuertes interacciones tanto con el sustrato, llegando a reaccionar químicamente, como con las moléculas adyacentes, con las que establece una fuerte interacción intermolecular. Además se ha revelado la conformación de la estructura auto-ensamblada resultante de esas interacciones.

Para buscar la generalidad y matizar los hallazgos del capítulo anterior, en el Capítulo 4 se analiza el sistema Ftalocianina/Cu(110). Esta molécula revela una actividad

química menos intensa a temperatura ambiente pero que se puede activar con la temperatura. La mayor aportación de esta tesis al conocimiento de este sistema es el haber desvelado una interferencia de la molécula en la dinámica de difusión de los escalones del sustrato que provoca un conformado de la superficie.

Como son las Metalo-Protoporfirinas las de mayor interés para la aplicabilidad en DSSC, en el Capítulo 5 estudiamos de la variación de la estructura electrónica en función de pequeñas variaciones moleculares y para ello comparamos tres moléculas ligeramente distintas, dos porfirinas y una ftalocianina metalizadas con Zn, sobre la superficie de Cu(110). Con esta comparativa se demuestra que la fenomenología es muy dispar y que es imprescindible analizar el efecto de cada ligando con detalle.

Por último, y siguiendo la filosofía descrita en el primer párrafo de este apartado en el Capítulo 6 desarrollamos un estudio sobre los mecanismos de anclaje de moléculas fotosensibles en nanoestructuras diseñadas para la mejora de la inyección electrónica. En este caso estudiamos varias de las moléculas que se han discutido en los capítulos anteriores, particularmente las Protoporfirinas IX metalizadas y sin metalizar, en varios sustratos de ZnO, tanto nanoestructurados como monocristalinos para determinar si el grupo carboxilo es un buen anclaje para estructuras de nanocilindros de ZnO y para determinar si durante los procesos de funcionalización convencionales existen reacciones entre el sustrato y la molécula que puedan afectar a la eficiencia del dispositivo.

1. INTRODUCCIÓN

2

Técnicas experimentales

Contenido

2.1. Espectroscopía de Fotoelectrones por irradiación con rayos X (XPS)	13
2.1.1. Proceso físico: Efecto fotoeléctrico	13
2.1.2. Espectro de XPS	16
2.1.3. Cálculos del corrimiento químico a partir de primeros principios.	29
2.2. Absorción de rayos X (NEXAFS)	31
2.2.1. Proceso físico	32
2.2.2. Métodos de detección de electrones (Electron yield)	34
2.2.3. Normalización y corrección de fondo	37
2.2.4. Dependencia angular	40
2.3. Microscopía de efecto túnel	46
2.4. Experimentos realizados	52
2.4.1. Equipos experimentales utilizados	52
2.4.2. Detalles de la preparación de los experimentos	57
2.4.3. Detalles de las moléculas utilizadas	58

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo presentamos las técnicas experimentales que utilizamos a lo largo de este trabajo de tesis doctoral. Las descripciones, aunque no muy exhaustivas, han pretendido ser autocontenidas, mostrando todos los conceptos y describiendo todos los métodos utilizados para alcanzar los principales resultados y conclusiones. También he querido incluir una primera aproximación a las técnicas de cálculo a partir de primeros principios. Si bien los cálculos han sido realizados en colaboración, principalmente con la Dra. Arantzazu García Lekue, la comprensión de los detalles y fundamentos del cálculo son esenciales para la completitud del trabajo que presentamos a continuación.

Las técnicas aquí descritas se cuentan entre las principales en el estudio de superficies, tanto en su análisis estructural como en el estudio de procesos físico-químicos que tienen lugar en dichas superficies. De la información complementaria proporcionada por estas técnicas se obtendrán propiedades y modelos de la estructura electrónica y de las propiedades físico químicas de los sistemas.

Algunas de las principales informaciones aportadas por estas técnicas son: el análisis energético de los niveles internos por medio de Espectroscopía de Fotoelectrones por irradiación con rayos X (XPS, del inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) nos facilita información del entorno químico de cada átomo; el dicroísmo resultante de la variación de la dirección de la polarización de la radiación en Espectroscopía de Absorción de rayos X en la proximidades del borde de ionización (NEXAFS, del inglés *Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*) nos proporciona información sobre la distribución espacial de las moléculas en la superficie; por último, la Microscopía por efecto Túnel (STM, del inglés *Scanning Tunnelling Microscopy*) nos proporciona un mapa bidimensional de las superficies equipotenciales de la estructura electrónica que aporta información de las estructuras supramoleculares. Todos estos datos se pueden condensar en modelos teóricos que además se pueden tratar de validar con cálculos a partir de primeros principios.

Los principales libros de referencia de las técnicas que se resumen a continuación son:

XPS Capítulo 3 de *Surface Analysis - The Principal Techniques*; Ed. J. C. Vickerman y Ian S. Gilmore; John Wiley Sons (2009)

Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy ; Ed. D. Briggs y J.T. Grant; IM Publications and SurfaceSpectra (2003)

2.1 Espectroscopía de Fotoelectrones por irradiación con rayos X (XPS)

NEXAFS Capítulo 4 de *Advances in Macromolecules - Perspectives and Applications*; Ed. M.V. Russo; Springer-Verlag (2010)

NEXAFS spectroscopy; J. Stöhr; Springer-Verlag; (1992)

STM Capítulo 9 de *Surface Analysis - The Principal Techniques*; Ed. J. C. Vickerman y Ian S. Gilmore; John Wiley Sons (2009)

Introduction to Scanning Tunneling Microscopy; C.J. Chen; Oxford University Press (1993)

Además quiero hacer especial hincapié en las técnicas de cálculos teóricos donde las principales herramientas han sido desarrolladas en la tesis Doctoral de Sandra García Gil (32).

Todas las técnicas experimentales aquí utilizadas se desarrollan en el rango de presiones de $10^{-8} - 10^{-10}$ mbar, condiciones denominadas de ultra-alto vacío (UHV, del inglés *Ultra-High Vacuum*). Las razones son principalmente dos. La primera solo afecta a las técnicas en las que la fotoemisión está involucrada. Cuando se quiere medir el flujo de electrones es necesario reducir al máximo la dispersión debida a las moléculas del aire. La segunda afecta a todas las técnicas superficiales y está directamente relacionada con la contaminación de la superficie de la muestra. A una presión de 10^{-6} mbar es posible que se adsorba una monocapa en 1 s. Este periodo de tiempo es muy corto comparado con el tiempo medio de medida de las distintas técnicas. Por tanto, trabajando en condiciones de UHV y preparando las muestras *in situ*, es decir dentro de la campana de vacío, podremos mejorar la respuesta y la fiabilidad de nuestras medidas.

2.1. Espectroscopía de Fotoelectrones por irradiación con rayos X (XPS)

2.1.1. Proceso físico: Efecto fotoeléctrico

El descubrimiento del efecto fotoeléctrico, su explicación y el desarrollo del método XPS están entrelazados con la revolución que tuvo lugar en la física a comienzos del siglo XX. Esta revolución condujo de la física clásica, basada en la mecánica observacional, a la física cuántica, cuyo impacto es más claramente observable a escala atómica.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

El análisis más básico realizado mediante medidas de XPS proporcionará información tanto cualitativa como cuantitativa de la presencia de distintos elementos, a excepción del H y el He que tienen una sección eficaz muy pequeña para las energías normalmente utilizadas en XPS haciendo casi imposible su detección de forma directa. Más sofisticadas aplicaciones de este método pueden proporcionar información sobre el estado químico, la estructura electrónica, organización y morfología de la superficie, así como de moléculas adsorbidas en ella. El XPS puede ser considerado como una de las técnicas analíticas más potentes disponibles y la información accesible a partir de los experimentos se enumera a continuación.

Cuando un fotón incide sobre un átomo, puede tener lugar uno de los tres fenómenos siguientes: (1) el fotón atraviesa el átomo sin ninguna interacción, (2) el fotón puede ser dispersado por los orbitales electrónicos del átomo produciendo una pérdida parcial de energía y (3) el fotón puede interaccionar con el átomo de tal manera que tiene lugar la transferencia total de energía al electrón, resultando en la emisión de ese electrón. En el primer caso no existe interacción y por lo tanto no es pertinente en nuestra discusión. La segunda posibilidad es identificada como 'dispersión Compton' y puede ser relevante para procesos de alta energía. El tercer proceso describe de forma muy simplificada el proceso de fotoemisión que es la base conceptual del método de medida XPS.

Para examinar con mayor detalle el efecto fotoeléctrico (explicado por Albert Einstein en 1905) debemos tener en cuenta las siguientes consideraciones. Primero, ningún electrón será emitido, independientemente de la intensidad hasta que se alcance cierta energía umbral, específica de cada elemento. Segundo, una vez superada esa energía umbral, el número de electrones emitidos será proporcional a la intensidad de la radiación de rayos X. Tercero, la energía cinética de los electrones emitidos es directamente proporcional a la energía de excitación de los fotones. Si irradiamos con fotones de energía mayor que la energía umbral, el exceso de energía del fotón se transferirá al electrón como energía cinética. Finalmente, el proceso de fotoemisión desde la excitación a la emisión es extremadamente rápido 10^{-16} s. La física fundamental de este proceso puede ser descrita por la ecuación de Einstein, representada de la siguiente manera:

$$E_B = h\nu - E_K \quad (2.1)$$

donde E_B es la energía de ligadura del electrón en el átomo (que es función del tipo de átomo y su entorno), $h\nu$ es la energía de la fuente de rayos X (valor conocido) y

2.1 Espectroscopía de Fotoelectrones por irradiación con rayos X (XPS)

E_K es la energía cinética del electrón emitido que es la magnitud que medidos en el espectrómetro.

El proceso de fotoemisión se muestra de forma esquemática en la Figura 2.1, donde

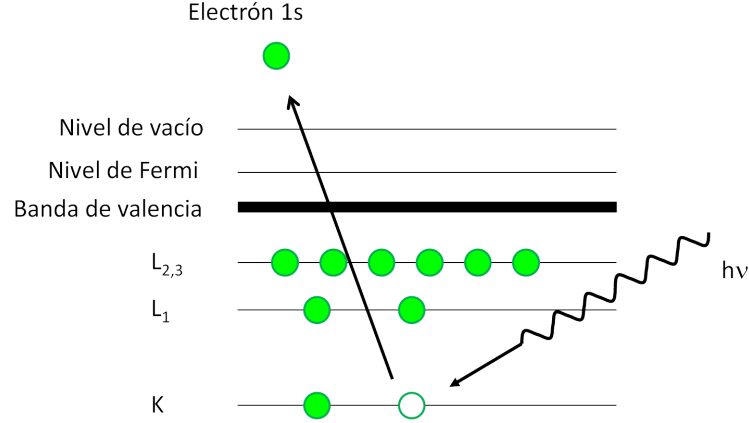


Figura 2.1: Proceso XPS - La figura esquematiza el proceso de fotoionización para un electrón 1s.

un electrón del nivel K es eyectado de un átomo. El espectro de fotoelectrones reproducirá de forma bastante aproximada la estructura electrónica de un elemento ya que todos los electrones con energía de ligadura menor que la energía del fotón aparecerán en el espectro.

El concepto de energía de ligadura de un electrón en un átomo requiere cierta elaboración. Un electrón cargado negativamente está ligado a un átomo por el núcleo que está cargado positivamente. Cuanto más próximo esté el electrón al núcleo es de esperar que mayor será su ligadura. Para los gases la energía de ligadura de un electrón en un orbital dado es idéntica a la energía de ionización o primer potencial de ionización. En sólidos, la influencia de la superficie aparece como una barrera adicional que tiene que ser superada por el electrón para escapar. La energía necesaria para superar esta barrera se denomina función trabajo.

En el caso de muestras conductoras en contacto eléctrico con el espectrómetro la ecuación 2.1 puede reescribirse como

$$E_k = h\nu - E_B^F - \phi_{sp} \quad (2.2)$$

donde ahora E_B^F es la energía de ligadura en materiales conductores referida al nivel de Fermi y ϕ_{sp} es la función de trabajo del espectrómetro (~ 5 eV).

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

La ecuación 2.2 solo es válida para los procesos 'elásticos'. Esta denominación hace referencia a que los electrones emitidos no sufren ninguna pérdida de energía en su transporte a lo largo del sólido. Estos electrones son los que darán lugar a los picos mostrados en la Figura 2.2 e identificados como 3s, 3p, 2s, etc. Por contra, los procesos 'inelásticos' son aquellos en los que hay pérdida de energía por interacción con el sólido. Estas pérdidas pueden ser discretas, generando estructuras características o debidas a una dispersión aleatoria. Esta dispersión dará lugar a un fondo continuo con forma de escalón que se extenderá en el rango de energías cinética menores a cada pico (el escalón que se ve en el espectro bajo cada pico de fotoemisión). Estas estructuras asociadas a cada pico y el fondo continuo *Bremsstrahlung* (importante para fuentes no-monocromáticas) conformarán el fondo del espectro.

2.1.2. Espectro de XPS

Basándonos en el efecto fotoeléctrico descrito en el apartado anterior podemos analizar la intensidad de fotoelectrones en función de su energía cinética, como se muestra en la Figura 2.2 donde se ve la intensidad de fotoelectrones en función de su energía de ligadura.

Los picos mostrados en el espectro de la Figura 2.2 pueden agruparse en tres clases:

- 1) aquellos debidos a fotoemisión desde niveles internos (2s, 2p, 3s, 3p),
- 2) fotoemisión desde niveles de valencia y
- 3) las series de Auger (LMM) (fotoemisión secundaria).

Los niveles internos aparecen como singletes o dobletes en los espectros dependiendo de su degeneración en energía. Los niveles *s* son picos simples. Los niveles distintos de los *s* (en la figura solo los *p*, pero en general todos los orbitales que no sean *s*, como *p*, *d*, *f*) son dobletes que surgen como resultado del desdoblamiento por la degeneración de espín. La notación para los niveles internos es nl_j , donde n es el número cuántico principal, l es el número cuántico momento angular y j es el número cuántico momento angular total, $j = l + s$. s es el momento de espín ($\pm 1/2$). Por tanto, cuando $l > 0$ hay dos posibles estados. La diferencia en energía refleja la naturaleza 'paralela' o 'anti-paralela' de los vectores de espín y momento angular orbital del electrón desapareado que queda tras la fotoemisión. Esta diferencia puede ser de bastantes electrón-voltios.

2.1 Espectroscopía de Fotoelectrones por irradiación con rayos X (XPS)

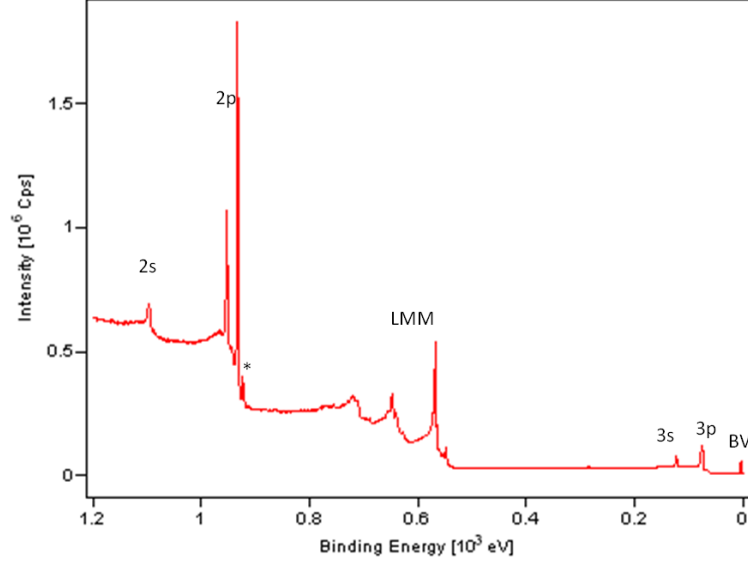


Figura 2.2: XPS - Espectro Cu(100) - Espectro de XPS de cobre limpio excitado con luz no monocromática Al $K\alpha_{1,2}$. La estructura marcada con * es el 'satélite' excitado por la líneas Al $K\alpha_{3,4}$

La razón entre las intensidades de los dos picos de fotoemisión vienen fijadas por sus respectivas degeneraciones $(2j + 1)$.

El espectro en la Figura 2.2 también muestra una clara variación en la anchura de los picos. La anchura del pico (FWHM del inglés *full width at half maximum*), ΔE , es la convolución de varias contribuciones:

$$\Delta E = (\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_a^2)^{1/2} \quad (2.3)$$

donde ΔE_n es la anchura natural inherente a proceso de fotoionización del nivel interno, ΔE_p es la anchura debida al ancho espectral de la fuente de radiación y ΔE_a es la resolución del analizador, todos expresados como FWHM. Esta suma en cuadratura asume que todas las contribuciones tienen una distribución gaussiana, lo que es solamente una aproximación.

La anchura natural de la línea es producto de la incertidumbre en la vida media del hueco generado en el nivel interno por la emisión de un fotoelectrón. Del Principio de Incertidumbre se obtiene:

$$\text{anchura de la línea} = \frac{h}{\tau} = \frac{4.1 \times 10^{-15}}{\tau} (\text{en eV}) \quad (2.4)$$

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

donde la constante de Planck (h) se expresa en electrón-voltios y la vida media (τ) en segundos.

La vida media de los huecos está gobernada por los procesos que siguen tras la fotoemisión, en el que el exceso de energía de ión decae. Los tres mecanismos de decaimiento son mediante la emisión de:

- (a) un fotón de rayos X (fluorescencia de rayos X, XRF), que es poco habitual con iones con un exceso de energía <3 KeV.
- (b) un segundo electrón resultando en una doble ionización vía un proceso Auger (AES), o
- (c) un segundo electrón resultando en una doble ionización vía un proceso Coster-Kronig.

Los niveles de valencia son aquellos ocupados por electrones con energías de ligadura pequeñas (0-15 eV) que son los que ocupan los orbitales deslocalizados y los moleculares. En este caso el espectro consiste en muchos niveles próximos que presentan una estructura de 'banda'. Esta región es normalmente conocida como 'banda de valencia'.

Respecto a la distribución de estos niveles se puede hacer una discriminación inicial entre aislantes (y semiconductores) y conductores. En la Figura 2.3 se ilustra la densidad de estados para estos dos casos. En los aislantes la banda de valencia (ocupada) está separada de la banda de conducción, mientras que para los metales estas dos bandas se solapan y el nivel más alto ocupado se denomina nivel de Fermi, E_F .

En el caso de compuestos orgánicos, el espectro de la banda de valencia es un reflejo directo de la densidad de estados ocupados pero pesados por la sección eficaz de los orbitales moleculares involucrados. El nivel más alto ocupado coincide con la definición de nivel de Fermi. Normalmente, para los materiales que presentan una banda de niveles prohibidos, el nivel de Fermi se define como el nivel en medio de dicha banda.

El proceso de Auger es el resultado de un sistema de decaimiento para los huecos en los niveles internos creados durante la fotoemisión, mostrados en la Figura 2.4. . Para la gran mayoría de los elementos que forman parte de los compuestos orgánicos AES domina frente a la XRF. El proceso de relajación Auger puede ser descrito en tres pasos: primero, la creación de un hueco en los niveles internos (tanto por irradiación de rayos X como por bombardeo con electrones de energías 5-10 KeV); segundo, el hueco

2.1 Espectroscopía de Fotoelectrones por irradiación con rayos X (XPS)

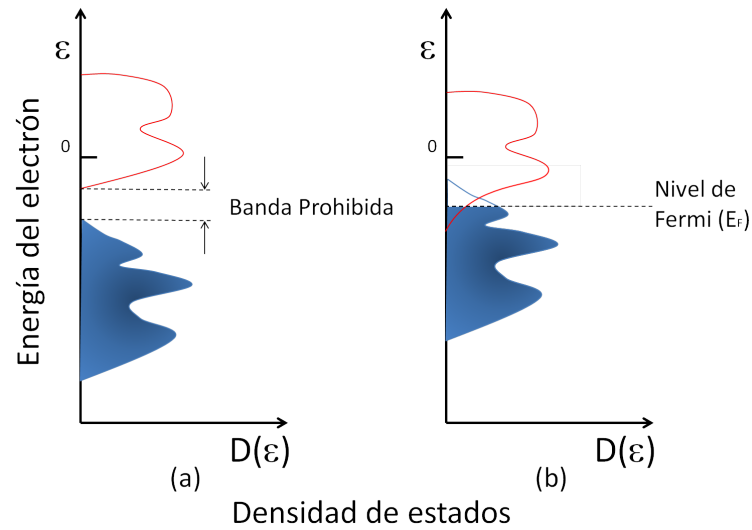


Figura 2.3: Esquema de la densidad de estados. - En la figura se representa de forma cualitativa la densidad de estados para (a) un aislante (o un semiconductor) y (b) un metal. La zona sombreada representa los niveles ocupados

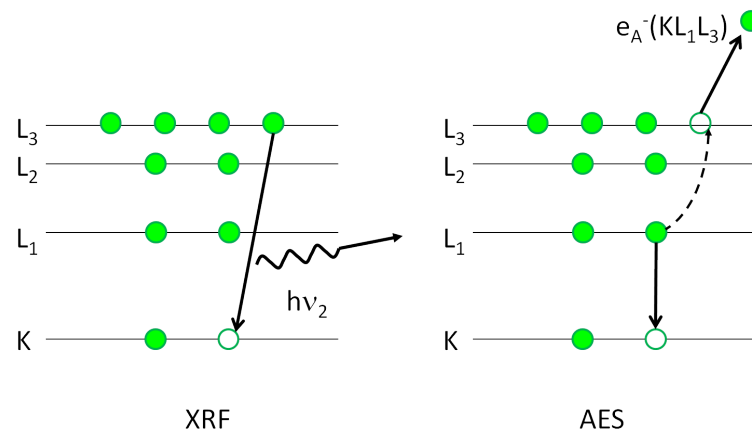


Figura 2.4: Procesos de relajación - Representación de los procesos de relajación más frecuentes tras la fotoionización. XRF hace referencia a la fluorescencia de rayos X y AES a la emisión de electrones Auger

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

será ocupado por el decaimiento de un electrón con menor energía de ligadura; tercero, emisión de un electrón que recibe la energía liberada en el decaimiento del electrón anterior. Si los niveles involucrados son E_1 , E_2 y E_3 entonces la energía cinética del electrón emitido vendrá dada por:

$$E_K^A = E_1 - E_2 - E_3 \quad (2.5)$$

y como las energías de los tres niveles son características de cada elemento entonces E_K^A también lo es. La proximidad de los niveles energéticos produce que se generen series de picos en la misma región del espectro, de ahí las series de Auger.

El proceso de Coster-Kronig es similar al proceso Auger pero con la peculiaridad de que el hueco es generado en el mismo nivel del que proviene el electrón que sufre el decaimiento. Dada la escasa diferencia de energía entre estos niveles la energía cinética del electrón emitido será muy pequeña y hará que estos electrones sean muy difíciles de detectar.

Efecto del corrimiento químico

La energía de ligadura variará con el tipo de átomo y con la presencia de otros átomos enlazados al átomo de interés ya que estos enlaces alterarán su distribución electrónica. A priori hay algunas variaciones en la estructura electrónica que no pueden ser detectadas como serían las debidas a isótopos o fuerzas intermoleculares. Por tanto, las variaciones que observamos en la energía de ligadura estarán directamente relacionadas con la información sobre enlaces covalentes e iónicos.

En el caso del XPS, tanto el estado inicial como el final afectan al valor de la energía de ligadura. Si, por simplicidad, consideramos la fotoemisión desde un nivel interno de una molécula en fase gas, donde las energías son absolutas y referidas al nivel de vacío, entonces podemos reescribir la ecuación 2.1 como:

$$E_I - h\nu = E_F - E_K \quad (2.6)$$

donde E_I y E_F son las energías de los estados inicial (antes de la fotoemisión) y final, respectivamente y el electrón emergente tiene la energía cinética, E_K . Por tanto,

$$\text{la energía de ligadura, } E_B = h\nu - E_K = E_F - E_I. \quad (2.7)$$

2.1 Espectroscopía de Fotoelectrones por irradiación con rayos X (XPS)

De aquí se deduce que la energía de ligadura es la diferencia entre el estado inicial y el final, por tanto variaciones en ambas, relacionadas con diferentes entornos químicos de un mismo átomo, afectaran al corrimiento en energías del nivel interno en el espectro.

En el caso de los efectos de estado inicial se puede hacer un análisis en términos de un modelo de potencial de carga.

$$E_i = E_i^o + kq_i + V_i \quad \text{donde} \quad V_i = \sum_{i \neq j} \frac{q_i}{r_{ij}} \quad (2.8)$$

siendo E_i la energía de ligadura de un nivel interno específico del átomo i , E_i^o una energía de referencia, k un parámetro a ajustar, q_i la carga parcial del átomo i y V_i la suma de los potenciales en el átomo i debido a las cargas de los j átomos circundantes suponiéndolos cargas puntuales. En un sólido molecular estos son principalmente los átomos enlazados al átomo i y V_i es generalmente de signo opuesto a kq_i (en los sólidos iónicos V_i es representado como la suma de todos los átomos en toda la red cristalina y está relacionado con la energía de Madelung del sólido, por esto a menudo este término se denominará como potencial de Madelung). El modelo considera el átomo como una esfera hueca en cuya superficie está distribuida la carga de valencia, q_i . El potencial eléctrico dentro de la esfera será constante en todos los puntos e igual a q_i/r_v donde r_v es el radio medio de los orbitales de valencia. La redistribución de los electrones de valencia (formación de nuevos compuestos) da lugar a cambios en la carga superficial, Δq_i , y un cambio de potencial en el interior de $\Delta q_i/r_v$. Por tanto, todos los niveles interiores experimentarán un cambio en la energía de ligadura que se puede representar por

$$\Delta E_i = k\Delta q_i + \Delta V_i \quad (2.9)$$

Para sólidos moleculares, ΔV_i es relativamente pequeño y los efectos electronegativos dominarán Δq_i (incremento en carga positiva aumentará la energía de ligadura). De aquí podemos concluir que los efectos de estado inicial se pueden tener en cuenta considerando las electronegatividades de los átomos enlazados al átomo i .

A la hora de considerar efectos de estado final primero es necesario discutir dos aproximaciones bastante restrictivas del fenómeno de fotoionización/fotoemisión, conocidas como aproximaciones adiabática e instantaneidad. En el caso de la primera, todo el proceso mantiene el equilibrio y el estado final alcanzado es el estado fundamental del sistema ionizado. En la segunda, el proceso tiene lugar tan rápido que el estado final

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

puede estar electrónicamente excitado, dando lugar a la aparición de componentes discretas a menores energías cinéticas del pico primario. Estas estructuras se denominan efectos de estado final y lo que se supone que ocurre es que la relajación de los electrones de valencia en respuesta a la fotoemisión de un electrón de los niveles internos (que es casi completamente apantallado en lo concerniente a los electrones de valencia) es tal que el estado final puede involucrar un electrón excitado a un estado ligado, '*shake-up*', o en un estado libre por encima del continuo, '*shake-off*'.

La aproximación adiabática es útil para entender la contribución final del estado final al corrimiento químico. La formación en un hueco en los niveles inferiores debido a la fotoemisión disminuye el apantallamiento de la carga del núcleo provocando que los demás electrones se 'relajen' con el ánimo de minimizar la energía del sistema. La energía de relajación (típicamente 10-20 eV) normalmente contribuye a la energía cinética del fotoelectrón y puede ser dividida en dos partes: una debida a la relajación intra-atómica (electrones localizados en el átomo i) y otra extra-atómica (electrones de los átomos j involucrados en los enlaces). La magnitud de esta última contribución depende de la polarizabilidad del sistema en respuesta a la formación del hueco interior y es claramente dependiente de la estructura. Si las dos contribuciones a la energía de relajación son E_i^{IA} y E_i^{EA} (ambas aumentando la energía cinética o disminuyendo la energía de ligadura), la contribución al corrimiento químico será $-\Delta E_i^{IA}$ (considerada despreciable) y $-\Delta E_i^{EA}$. Haciendo un balance conjunto de ambas contribuciones, tanto de estado inicial como final, obtenemos la siguiente expresión:

$$\Delta E_i = k\Delta q_i + \Delta V_i - \Delta E_i^{EA} \quad (2.10)$$

Los términos asociados al potencial debido a la carga y la relajación extra-atómica son de magnitud similar (típicamente en el rango de 0-10 eV), por tanto será difícil determinar cual es el proceso dominante.

Sensibilidad superficial

Como se ilustra en la Figura 2.5, mientras que los rayos X pueden fácilmente viajar por los sólidos, los electrones presentan una habilidad menor para hacerlo. De hecho, para rayos X de 1 KeV de energía (orden de magnitud habitualmente utilizado en los XPS como fuente de excitación), pueden penetrar más de 1000 nm mientras que los

2.1 Espectroscopía de Fotoelectrones por irradiación con rayos X (XPS)

electrones con esta misma energía solo pueden viajar 10 nm antes de ser dispersados en casi su totalidad.

Por tanto, la sensibilidad superficial del XPS es debida a la baja probabilidad de que los electrones generados bajo la superficie puedan dejar el sólido sin pérdida de energía cinética debida al efecto fotoeléctrico. La profundidad de la que parten los electrones así como su atenuación son de principal importancia.

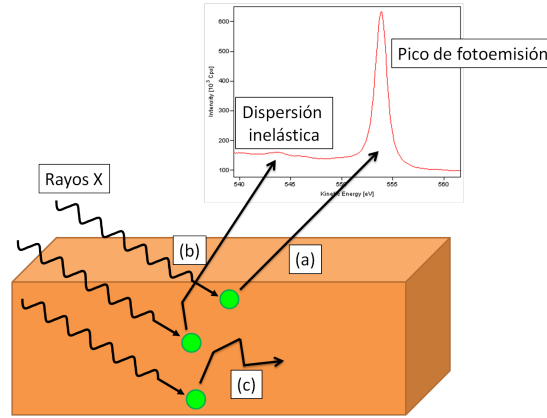


Figura 2.5: Profundidad de muestreo - Los rayos X pueden penetrar a gran profundidad en la muestra y estimular la emisión de electrones. Solamente aquellos electrones que hayan sido emitidos desde las capas próximas a la superficie tendrán mayor probabilidad de escapar sin pérdida de energía y por tanto contribuyendo al pico de fotoemisión (a). Los electrones que son emitidos desde capas cada vez más profundas tendrán mayor probabilidad de sufrir dispersión inelástica (b). Por último, a partir de cierta profundidad la probabilidad de escapar del electrón emitido es prácticamente nula, luego no saldrá del sólido y no será detectado (c).

Supondremos que solo la dispersión inelástica es responsable de la atenuación de los electrones y es descrita por la siguiente expresión experimental basada en la ley de atenuación de Beer-Lambert:

$$I_z = I_0 \exp(-z/\lambda \sin \theta) \quad (2.11)$$

donde I_z es la intensidad de electrones emitidos de los átomos a la profundidad z , I_0 es la intensidad de los átomos de la superficie, θ es el ángulo de despegue de los electrones medido desde la superficie y λ es el recorrido libre medio inelástico (IMFP del inglés *Inelastic Mean Free Path*), la distancia media que viaja un electrón entre colisiones inelásticas.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Para una muestra formada por una material A recubriendo un sustrato B, ambos homogéneos, la ecuación 2.11 resulta en las siguientes expresiones:

$$I_A = I_A^\infty (1 - \exp(-d/\lambda_A \sin \theta)) \quad (2.12)$$

$$I_B = I_B^\infty (\exp(-d/\lambda_B \sin \theta)) \quad (2.13)$$

donde las I_A y I_B son las intensidades medidas, I_A^∞ y I_B^∞ son medidas de volumen de A y B medidas en las mismas condiciones, λ_A y λ_B son las IMFP de los electrones viajando a través del material A (estas dependen de la energía cinética del electrón).

Con estas ecuaciones se puede medir el valor de λ si se mide el espesor de la capa, d , de manera independientemente.

La profundidad de escape es definida como la profundidad, medida en la dirección normal a la superficie, para la cual la intensidad cae en $1/e$ (36.8 %) de su valor original. El 95 % de la señal detectada entonces vendrá del espesor definido por el triple de la profundidad de escape. Si la longitud de atenuación es λ_{AL} entonces para el ángulo de despegue θ , la profundidad de escape será $d = \lambda_{AL} \sin \theta$ y $3d$ se toma normalmente como la profundidad de muestreo. La variación de este parámetro con el ángulo de observación es la base para los experimentos de espectroscopia resuelta en ángulo. Esta técnica permite hacer experimentos en los que se obtendrá la composición química de la superficie en función de la profundidad.

Forma de los picos

El aspecto de los picos asociados a los niveles internos de la estructura electrónica proporciona la mayor parte de la información en las medidas de XPS. Las energías de ligadura de estos niveles y sus intensidades relativas nos permite identificar las especies atómicas presentes y sus concentraciones relativas. Ya hemos mencionado que la energía de ligadura de estos niveles varía ligeramente dependiendo de los enlaces en los que esté involucrado. Entonces, cuando en un compuesto químico aparece el mismo tipo de átomo en distintos entornos químicos, los picos debidos a los distintos desplazamientos químicos se superpondrán resultando en una estructura compleja y difícil de deconvolucionar. Para moléculas orgánicas, este problema encuentra su máximo exponente en el C 1s. La obtención de información estructural de tales espectros requiere que los picos individuales sean resueltos y esto, en definitiva, requiere el conocimiento de la forma de cada pico.

2.1 Espectroscopía de Fotoelectrones por irradiación con rayos X (XPS)

Como se discutió en la ecuación 2.10, hay distintas contribuciones a la anchura del pico de procesos físicos con distintas distribuciones estadísticas. Por ejemplo, la línea de la fuente de rayos $K\alpha_{1,2}$ tiene una distribución esencialmente Lorentziana, mientras que la contribución debida a los procesos de detección es Gaussiana. La forma natural de la distribución de la línea espectroscópica de un nivel interno es descrita por la teoría de Doniach-Sunjic y es fundamentalmente Lorentziana con un pequeño grado de asimetría hacia energías de ligadura altas.

Además, hay efectos significativos de ensanchamientos asociados al estado del elemento por la variación local experimentada por cualquier tipo de átomo (por ejemplo, cadenas de polímeros en la superficie frente a los del sólido; estructuras cristalinas frente a estructuras amorfas, etc.). Esto es debido a la variación de la relajación intermolecular polarizada, es decir, la relajación del hueco positivo que queda después de la fotoemisión.

La forma para la distribución de una línea espectral será en general una convolución Gaussiana-Lorentziana con cierta asimetría que solo se percibirá con claridad a alta resolución. El ratio entre ambas contribuciones dependerá de la contribución instrumental, es decir la calidad de la medida. En los experimentos realizados con luz no monocromática, medidas en el NanoPhyScis Lab, la anchura está dominada por la contribución gaussiana, mientras que para las medidas realizadas con radiación sincrotrón la contribución de la Lorentziana se hace del mismo orden. Hay que hacer un análisis detallado de cada experimento porque la propia interacción molécula superficie afecta a la resolución del sistema.

Correcciones del fondo

Antes de entrar a tratar el tema de la cuantificación debemos prestar atención a la manera en la que discriminamos qué parte de la señal pertenece al pico asociado a una fotoemisión y cuál es debida a la contribución de los electrones que han sufrido algún tipo de dispersión. Este tema puede ser de los más importantes y a la vez más controvertidos a la hora de cuantificar los resultados del XPS.

Al igual que podemos asignar con bastante precisión el origen de los picos de los espectros, determinar el fenómeno en que se originó el fondo es mucho más sutil. Del transporte de electrones en los sólidos sabemos que la dispersión de los electrones puede

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

ser elástica, cambio de dirección pero sin pérdida de energía, o inelástica, además del cambio de dirección el electrón sufrirá una pérdida de energía.

Los métodos más comunes para corregir el fondo generado por la dispersión inelástica de electrones es la sustracción de tres tipos de fondos: lineal, Shirley y Tougaard. Estos métodos suelen estar disponibles en todos los programas comerciales y los vamos a describir brevemente aquí.

Para un fondo lineal, se ha de elegir dos puntos a menor y mayor energía en el espectro y con ellos calcular una recta que será sustraída al espectro. El principal problema de este método es que la elección de los puntos es completamente subjetiva.

La sustracción del fondo tipo Shirley asume que la intensidad del fondo para cualquier energía es proporcional al área total a energías superiores o en otras palabras que un porcentaje de los fotoelectrones de una cierta energía cinética contribuyen al fondo a energías menores. Si $J(E)$ es la intensidad observada a la energía E (incluyendo en fondo) y si los límites superior e inferior son $E_{\text{máx}}$ y $E_{\text{mín}}$, respectivamente, entonces la intensidad del fondo corregido viene dado por

$$F^n(E) = J(E) - k_n \int_E^{E_{\text{máx}}} F^{n-1}(E') dE' \quad (2.14)$$

donde $F^0 = J(E)$ y k_n se define por medio de la condición de que $F^n(E_{\text{mín}}) = 0$. Como la verdadera intensidad aparece también en la integral el método es iterativo, pero la serie converge rápidamente en 3 ó 4 iteraciones, $F^n(E) \cong F^{n-1}(E)$. El método es prácticamente independiente de la elección de $E_{\text{máx}}$ pero bastante dependiente de $E_{\text{mín}}$, por esto podemos considerar que el Shirley no está bien definido.

Otro tipo de sustracción de fondo es el método de Tougaard (33, 34). Este se basa en una descripción cuantitativa del proceso físico que produce la señal de fondo. El algoritmo es

$$F^n(E) = J(E) - B_l \int_E^{E_{\text{máx}}} J(E') \frac{E' - E}{(C + (E' - E)^2)^2} dE' \quad (2.15)$$

donde $C = 1643eV^2$. El factor B_l se fija igualando a cero la región del espectro que se encuentra entre 30 y 50 eV por debajo de la estructura principal del pico que queremos ajustar. Para polímeros y otros materiales, como pueden ser el Si y el Al, con estructuras asociadas a plasmones, el modelo de tres parámetros es más preciso,

$$F^n(E) = J(E) - B_l \int_E^{E_{\text{máx}}} J(E') \frac{E' - E}{(C - (E' - E)^2)^2 + D(E' - E)^2} dE' \quad (2.16)$$

2.1 Espectroscopía de Fotoelectrones por irradiación con rayos X (XPS)

donde C y D dependen del material utilizado.

En los rangos de recubrimiento que hemos trabajado en esta tesis la principal contribución al fondo vino dada por la superficie. Utilizamos el tipo Tougaard para los picos metálicos utilizados como referencia para las energías de ligadura y para estimar el recubrimiento de cada experimento. Para los espectros medidos de las moléculas hemos utilizado el tipo Shirley. Queremos resaltar que en algunos casos, sobre todo para la radiación no monocromática la sustracción de estructuras pertenecientes al espectro del sustrato ha requerido un análisis numérico adicional.

Cuantificación de las medidas de XPS

Como se discutió en las secciones anteriores, el espectro de XPS de un material contiene picos que pueden ser asociados a distintos elementos presentes en los 10 nm más externos de la muestra. El área bajo esos picos está relacionada con la abundancia de cada elemento. Así que, midiendo el área de los picos y corrigiéndolos de los factores instrumentales adecuados, se puede determinar el porcentaje de cada elemento. El modelo que se utiliza normalmente para estos cálculos se basa en la siguiente ecuación:

$$I_A = I_0 p \sigma(h\nu, E_X) L(h\nu, X) G(E_X) D(E_X) \int_0^\infty N_a(z) \exp[-z/\lambda_M(E_X \cos \alpha)] dz \quad (2.17)$$

donde: I_0 es el flujo de rayos X que irradia la muestra; p es un factor de rugosidad de la superficie de la muestra que afecta a la irradiación por el efecto sombra; $\sigma(h\nu, E_X)$ es la sección eficaz de fotoionización del elemento A para el nivel interno X por un fotón de energía $h\nu$; $L(h\nu, X)$ es el factor de asimetría angular para la emisión desde X por un fotón $h\nu$; $G(E_X)$ es la *étendue* del espectrómetro (el producto de la eficiencia de transmisión y el área desde la que los electrones son emitidos) a la energía cinética de E_X ; $D(E_X)$ es la eficiencia del detector a la energía E_X ; $N_a(z)$ es la distribución de átomos A a la profundidad z ; $\lambda_M(E_X)$ es el recorrido libre medio debido a procesos inelásticos para electrones con energía cinética E_X en una matriz M (que contiene átomos A); y α es el ángulo de emisión con respecto a la normal de la superficie.

Si puede ser asumido que el flujo de rayos X es constante y que la muestra es homogénea en volumen, la ecuación anterior puede simplificarse a

$$I_A(X) = K \sigma L p G D N_A \lambda_M \cos \alpha \quad (2.18)$$

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

que describe los factores que afectan la intensidad del pico medido. Los términos relativos al proceso de excitación son σ y L . La sección eficaz de fotoionización, σ , es la probabilidad de transición por unidad de tiempo para la excitación de un fotoelectrón bajo la incidencia de un flujo de fotones de L ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-2}$). σ depende de la energía del fotón, del número atómico (Z) y del nivel interno a excitar (n, l). Estos valores fueron calculados por Schofield (35). La sección eficaz también depende del ángulo entre la dirección de incidencia del fotón y la dirección de detección del fotoelectrón (γ) y aparece de forma implícita en el factor de asimetría angular, L_A

$$L_A = 1 + \frac{1}{2}\beta_A \left(\frac{3}{2} \sin^2 \gamma - 1 \right) \quad (2.19)$$

donde β_A , el parámetro de asimetría, es una constante para cualquier combinación átomo/sub-nivel/energía de fotón. Notar que para $\gamma = 54.74^\circ$, L_A no depende de β y esto hace que muchos sistemas estén diseñados de tal manera que γ esté en el rango de 10° en torno a este 'ángulo mágico'.

Los factores que dependen del espectrómetro son G y D . La *étendue* del espectrómetro, G , depende de la energía cinética E_K , a menudo de forma compleja, y también es función de la configuración de la óptica electrónica, del tipo de analizador y del tipo de fuente de iluminación de rayos X. De cálculos de primeros principios se deduce la relación $G \propto E_K^p$ (36).

Factor de sensibilidad relativa

Analizando la ecuación 2.18 vemos que la corriente de detección de fotoelectrones bajo condiciones experimentales determinadas está relacionada de forma lineal con la densidad de átomos que queremos determinar, $I_A \propto N_A$. Sin embargo, como la constante de proporcionalidad contiene el factor sobre la rugosidad de la superficie será muy difícil, aunque en principio posible, determinar N_A conociendo $I_A^{infy}(X)$, intensidad de una muestra pura de A. Por tanto, todos los datos de XPS vienen dados en términos de fracciones de átomos (porcentaje de todos los átomos detectados). Esto se alcanza por medio del uso de factores de sensibilidad relativa, con un pico elemental de referencia como estándar con respecto al cual todos los demás son referidos. Entonces para un compuesto estequiométrico que contiene flúor, por ejemplo, el cociente de las ecuaciones 2.18 sería:

2.1 Espectroscopía de Fotoelectrones por irradiación con rayos X (XPS)

$$\frac{I_A}{I_F} = \frac{K \sigma_A^* L_A G_A D_A N_A \lambda_A \cos \alpha}{K \sigma_F^* L_F G_F D_F N_F \lambda_F \cos \alpha} \quad (2.20)$$

donde $\sigma^* = \sigma L^*$ (la sección eficaz diferencial) y los subíndices A y F se refieren al nivel X del átomo A y al nivel 1s del F, respectivamente. Definiendo $I_F(1s) = 1.00$ y cancelando términos iguales obtenemos:

$$I_A = \frac{\sigma_A^* \lambda_A G_A D_A}{\sigma_F^* \lambda_F G_F D_F N_F} N_A = S_A N_A \quad (2.21)$$

donde S_A es el factor de sensibilidad relativa de A (medido utilizando el nivel X). El factor de sensibilidad relativa puede ser calculado. Los factores necesarios para este cálculo ya han sido descritos, como la dependencia de λ con la energía. Datos de la dependencia de G con la energía están disponibles para la mayoría de instrumentos y D es normalmente una constante.

Con estos factores de sensibilidad relativa (S_n) la concentración relativa de un elemento dado, A , se obtiene simplemente aplicando

$$C_A = \frac{I_A S_A}{\sum_n (I_n / S_n)} \quad (2.22)$$

donde C_A es normalmente expresado en % atómico de todos los elementos detectados, a excepción del H y el He que no se detectan.

Para hacer las estimaciones en nuestros experimentos utilizamos las secciones eficaces calculadas por Yeh *et al.* (37) e hicimos las estimaciones del IMFP utilizando el software QUASES-IMFP-TPP2M que incorpora la metodología de la referencia (38).

2.1.3. Cálculos del corrimiento químico a partir de primeros principios.

Los cálculos de las propiedades físicas de un sistema, como puede ser un material sólido que esté compuesto de núcleos y electrones, requiere la solución de la ecuación de Schrödinger. Como es bien sabido, ésta es una ecuación diferencial de segundo orden que para un Hamiltoniano dado nos permite, en principio, calcular la función de onda del sistema y otras propiedades. El problema es que, salvo para muy contados casos, no es posible resolver dicha ecuación de forma exacta. Por lo tanto, desde el comienzo de la mecánica cuántica se han venido desarrollando distintos métodos para su resolución aproximada. Estos métodos pueden agruparse en teorías basadas en funciones de onda y teorías basadas en el funcional densidad.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En ambos planteamientos el punto de partida es la suposición de que los grados de libertad nuclear y electrónicos pueden separarse y de esta forma el problema electrónico puede resolverse para un conjunto de núcleos fijos en el espacio. De esta manera las energías cinéticas de los núcleos será cero y la contribución de la interacción núcleo-núcleo a la energía total se convertirá en una constante. Ésta es una suposición razonable, base de la aproximación Born-Oppenheimer, ya que el movimiento nuclear es muy lento comparado con el movimiento electrónico a causa de la gran diferencia de masa.

La aproximación convencional en las teorías de función de onda es el método de Hartree-Fock que aproxima el problema de muchos cuerpos con el determinante de Slater, que se puede interpretar como una suma antisimétrica de productos de funciones de onda de una sola partícula. Aplicando el principio variacional se obtienen las ecuaciones de los autovalores (ecuaciones de Hartree-Fock) para cada función de onda de un electrón, y este conjunto de ecuaciones se resuelve de forma autoconsistente. La mayor deficiencia en las teorías basadas en la función de onda es que para un sistema de N partículas hay $3N$ dimensiones espaciales y N dimensiones de espín. Esto hace que cualquier sistema de tamaño moderado sea inabordable.

Por otro lado, en la teoría del Funcional Densidad (DFT, del inglés *Density Functional Theory*) la función de onda de dimensión $4N$ es sustituida por la densidad electrónica que es para cualquier caso una magnitud de tres dimensiones. Hohenberg y Kohn probaron que el estado fundamental de la densidad electrónica determina de forma unívoca el Hamiltoniano y por tanto todas las propiedades del sistema, y por medio de la aplicación del principio variacional demostraron que el estado fundamental del funcional de energía tiene su mínimo para el estado fundamental de la densidad (39). Khon y Sham (40) introdujeron toda la metodología para aplicar el DFT a cálculos reales de energía total. La diferencia substancial entre los dos planteamientos es que el método de Hartree-Fock y DFT es que la aproximación Khon-Sham es exacta, aunque en la práctica siempre se van a tener que hacer aproximaciones.

Cálculo de los corrimientos de los niveles de energía: CLS

En esta tesis se han utilizado cálculos de primeros principios para la determinación de los desplazamientos en energía de los niveles internos, CLS (del inglés Core Level Shift), producidos por los cambios en el entorno químico local de cada átomo. Aunque se podría obtener, en principio, estos valores mediante un cálculo de la fotoemisión

del estado excitado, esto implica un esfuerzo computacional muy grande y DFT puede ofrecer predicciones muy precisas sin consumir mucho tiempo de cálculo utilizando diferentes aproximaciones. Incluso cuando la energía de ligadura observada experimentalmente es un efecto multicuerpo, aproximaciones de un solo electrón, como es DFT, se han convertido en una poderosa herramienta para calcular CLS (41, 42).

Para los cálculos de las variaciones de la energía de ligadura de los niveles internos, empleamos tanto la aproximación de estado inicial (43) como la de estado final (42, 44), en la manera que están implementadas en el entorno de trabajo SIESTA (45). En la aproximación de estado inicial solamente se considera el estado del sistema antes de la fotoionización, sin incluir efectos de relajación. Mientras que en la aproximación de estado final, se considera explícitamente la energía de relajación debida al apantallamiento del hueco generado en el nivel interno. Por tanto, la diferencia entre las dos aproximaciones refleja las variaciones en el apantallamiento del hueco creado en lo proceso de fotoemisión.

En la aproximación de estado inicial, solamente se incluyen las variaciones de energía de ligadura en el nivel interno debidas a cambios en el entorno químico del átomo de interés. Estas variaciones son esencialmente debidas a cambios en el potencial electrostático considerado en el nivel interno, lo que se ha calculado utilizando la teoría perturbativa de primer orden (43).

Para los cálculos de la aproximación de estado final, en la práctica, primero se genera un pseudo-potencial que incluye un hueco en el nivel interno de interés, utilizando el programa ATOM (46). Entonces, la energía del sistema se calcula usando SIESTA pero incluyendo una nueva especie química para tener en cuenta el átomo con el hueco. Finalmente, la variación del nivel interno se obtiene estimando la diferencia entre la energía del sistema con el hueco y el sistema en el estado fundamental. Dentro de esta aproximación, solamente se podrán comparar diferencias en la energía de ligadura para los niveles internos con las medidas experimentales.

2.2. Absorción de rayos X (NEXAFS)

Esta técnica es una herramienta muy útil a la hora de intentar desentrañar la geometría de absorción de moléculas en las distintas superficies e incluso puede aportar información de posibles diferencias en la disposición de los distintos constituyentes en

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

moléculas de gran tamaño. Además, dado que es un proceso que implica transiciones a niveles desocupados puede aportar información sobre la estructura electrónica de los niveles vacíos.

2.2.1. Proceso físico

La espectroscopía NEXAFS mide la sección eficaz de fotoabsorción asociada a la excitación o a la emisión de un electrón de los niveles internos. Se hacen incidir fotones, cuya energía ($h\nu$) varía en un rango en torno a la energía de ionización, sobre la superficie de la muestra y transfieren a ésta su energía. Como consecuencia de ello los electrones de los átomos de la superficie, supuestos en el estado fundamental, serán excitados y debido a su baja energía solo alcanzarán estados ligados, por debajo del nivel de vacío como estados vacíos de orbitales atómicos y moleculares (Rydberg, π^* o σ^*) 2.6. Por tanto, las estructuras que aparecen en los espectros de NEXAFS están asociadas a transiciones de los niveles internos a niveles de valencia desocupados. Dado que el estado inicial está altamente localizado, los NEXAFS reflejan la estructura electrónica en el entorno del átomo que absorbe el fotón. Este hecho puede aportar información a cerca del estado químico del elemento medido. El espectro de NEXAFS suele presentar un barrido en energías de fotón que va desde unos pocos eV por debajo del umbral de ionización hasta varias decenas de eV por encima. Dado que se necesita cambiar la energía de fotón, estos experimentos se realizan en instalaciones de radiación sincrotrón. El análisis de las estructuras espectrales, dentro del rango de energías antes especificado, como por ejemplo la posición o la anchura, permitirá obtener información sobre la estructura de los estados vacíos del sistema analizado.

Esta espectroscopía es muy específica de cada elemento, puesto que el rango de energía viene determinado por el umbral de ionización que está muy diferenciado para cada elemento, por ejemplo, C 1s ~ 291 eV, N 1s ~ 404 eV u O 1s ~ 535 eV.

Nosotros queremos medir una señal que es proporcional a la sección eficaz de absorción de rayos X $\sigma_x(h\nu)$. En el caso que nos interesa aquí de pequeñas concentraciones de adsorbato, el número de fotones absorbidos en la capa molecular es:

$$N_{abs} = I_0 A_0 \left(1 - e^{-\sigma_x(h\nu)\rho}\right) \simeq I_0 A_0 \sigma_x(h\nu)\rho \quad (2.23)$$

donde I_0 [fotones/(s cm²)] es la densidad de flujo de fotones incidentes, A_0 [cm²] es el área de exposición al haz, que dependerá del ángulo de incidencia, ρ es la densidad

2.2 Absorción de rayos X (NEXAFS)

atómica superficial y $\sigma_x(h\nu)$ viene dada en unidades de Mb/átomo. El número de fotones absorbidos es entonces directamente proporcional a la sección eficaz de absorción de rayos X y por tanto a la generación de pares fotoelectrón-hueco. La figura 2.1 el número de fotones incidente es proporcional a los fotoelectrones, lo que podría sugerir que la manera más directa de medir la σ_x de las moléculas adsorbidas químicamente es medir la intensidad de los fotoelectrones (medidos en fotoemisión) que constituyen la primera vía de excitación. Sin embargo, como muestra la Figura 2.6, todas las estructuras por debajo del potencial de ionización, IP, correspondientes a estados ligados de excitación, se perderían ya que solo los fotoelectrones libres son medidos en fotoemisión. Esto lleva a la medida de procesos secundarios de aniquilación de los huecos. Estos deben ser una medida directa de la probabilidad de la existencia de un hueco en los niveles internos creados por la absorción de rayos X.

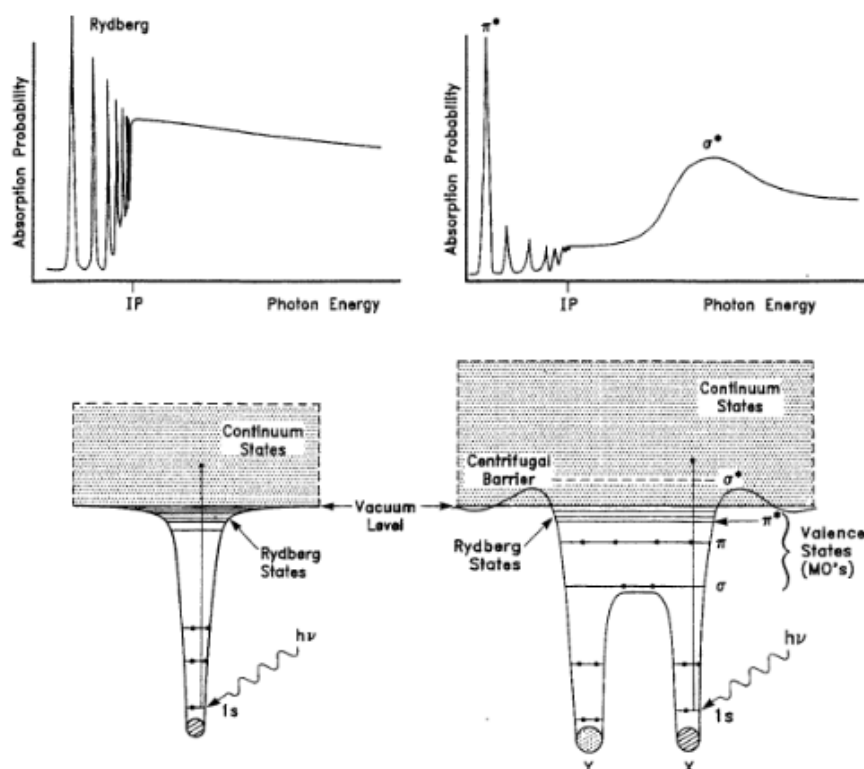


Figura 2.6: Esquema proceso de absorción NEXAFS - Esquema de los potenciales para un átomo y una molécula diatómica (abajo) y la simulación de los espectros asociados a dichos potenciales para las sistemas en fase gas (arriba).

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

El proceso de desexcitación secundario ocurre o bien radiativamente, por emisión de un fotón por fluorescencia, o bien no-radiativamente, por la emisión de un electrón Auger. Ambas fracciones relativas al decaimiento total se denominan en inglés 'fluorescence yield' ω_f y 'Auger yield' ω_a respectivamente y satisfacen la regla de la suma $\omega_a + \omega_f = 1$. Las probabilidades relativas dependen de manera crítica del número atómico Z . Para la excitación del nivel K de los átomos ligeros y para la excitación del nivel L de todos los átomos con $Z < 90$ el decaimiento Auger es más rápido y por tanto domina el proceso de desexcitación. En particular para C, N y O el proceso Auger es más favorable en más de dos ordenes de magnitud que el decaimiento por fluorescencia. Sin embargo, ambos procedimientos se han comprobado como útiles para la medida de espectros de moléculas adsorbidas. La detección de electrones es el método que hemos empleado en los estudios presentado en esta tesis.

2.2.2. Métodos de detección de electrones (Electron yield)

Los principios de la detección de electrones (denominado en inglés *electron yield*) requieren un entendimiento detallado de los sucesos básicos que tienen lugar justo después de la absorción del fotón por parte del sólido. A la izquierda en la Figura 2.7 hay tres líneas verticales, identificadas como A, B y VB, que representan de forma esquemática las posiciones de los niveles internos de un espectro de fotoemisión de una muestra solida. Suponemos que la muestra consiste en dos tipos de átomos, unos son los absorbidos que tienen un nivel interno identificado como A y un nivel de valencia identificado como VB y que se superpone con el nivel de valencia del sustrato, también identificado con el mismo nombre. El otro tipo de átomo será el perteneciente al sustrato que tendrá un nivel interno más superficial denominado B. Las energías de ligadura están referidas al nivel de Fermi del sustrato, como se muestra en la figura. El nivel de Fermi también define el valor 0 de la energía cinética y está separado del nivel de vacío por la función de trabajo.

Cuando la energía del fotón se incrementa desde bajas energías [$h\nu_1 < E_b(A)$] hasta justo por encima del umbral de absorción del nivel interno A [$h\nu_2 > E_b(A)$], la creación del hueco da como resultado la aparición del pico de Auger en el espectro de fotoemisión a la energía cinética E_a mientras que la posición en la escala de energía cinética del pico asociado a la fotoemisión, es decir la energía cinética de los fotoelectrones, se mueve hacia mayores energías. El pico Auger es característico del adsorbato y se produce cuando

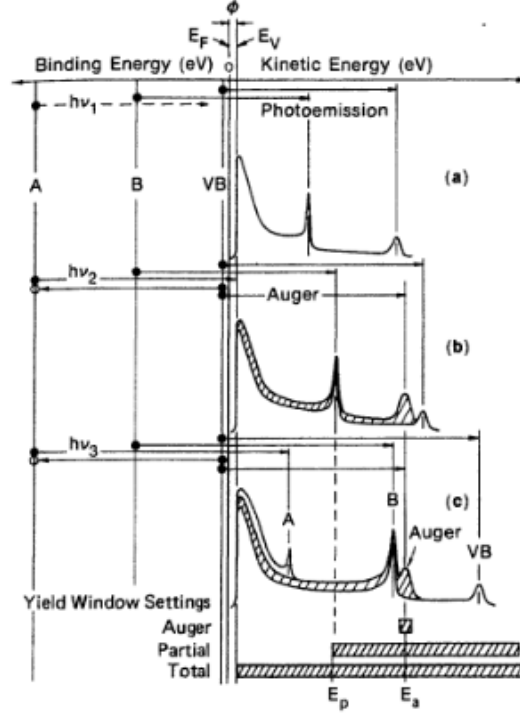


Figura 2.7: Esquema de adquisición de NEXAFS - Diagrama de niveles de energía y esquemas de fotoemisión para distintas energías de fotón.

en el decaimiento de un electrón del nivel de valencia hacia el hueco generado por la fotoemisión, otro electrón del nivel de valencia es emitido por la absorción de la energía de decaimiento. Para la energía $h\nu_2$ el fotoelectrón excitado no puede dejar el átomo porque su energía cinética no es lo suficientemente grande para superar la función de trabajo. Según se va incrementando la energía del fotón ($h\nu_3$) un pico de fotoemisión correspondiente al nivel A aparecerá e irá variando su posición en energía cinética con la variación de la energía del fotón. Sin embargo, el pico Auger permanecerá siempre a la misma energía cinética pero variará en intensidad con la energía del fotón. Esta variación seguirá el comportamiento de la sección eficaz de absorción de rayos X. Por tanto, si elegimos una ventana de integración en torno a E_a , obtendremos la variación de intensidad con la energía del fotón que será la medida directa de la sección eficaz de absorción de rayos X del adsorbato A.

La técnica de detección denominada 'Auger electron yield' se basa en la detección de todos los electrones emitidos en un rango de energía en torno a E_a para cada energía de

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

fotón. El inconveniente de este modo de detección es la posible entrada o salida de picos en la ventana de observación debido a fenómenos de fotoemisión, lo que generará un fondo estructurado que dificultará la deconvolución de las diferentes contribuciones resonantes.

Una parte de los electrones Auger provenientes del adsorbato sufrirán pérdidas de energía y saldrán de la muestra con energías cinéticas menores que E_a . Como la energía cinética de los electrones Auger es independiente de la energía del fotón también lo será la 'cola inelástica' y por tanto también seguirá a la sección eficaz de absorción. Esto se utiliza en el método de detección '*Partial electron yield*' (PEY) donde solo los electrones que tengan una energía cinética superior a una energía umbral, E_p , serán detectados. Entonces tanto la intensidad Auger elástica como parte de la inelástica contribuirán a la señal. Mediante una adecuada elección de E_p , podemos evitar la entrada de picos de fotoemisión en la ventana de energía cinética del detector. Algún pico de fotoemisión podría estar ya en la región de integración pero éste simplemente aumentará el fondo. Es más importante evitar que nuevos picos entren en la ventana de integración para evitar en la mayor medida posible estructuras no deseadas. Para lograr esto se suele colocar en el camino de los electrones una rejilla con un potencial igual a $-E_p$ que evitará que electrones con energía menores a la umbral lleguen al detector. Este método presenta mucha mayor intensidad de señal pero empeorará la relación señal/fondo.

Por último, el más simple técnicamente hablando es el método denominado '*Total electron yield*' (TEY) y consiste en recoger todos los electrones de todas las energías que llegan al detector. La señal TEY es dominada por electrones de baja energía con energía cinética por debajo de 20 eV, la llamada cola inelástica. Una fracción de los electrones que componen la cola inelástica son electrones Auger dispersados inelásticamente provenientes del adsorbato y es esta fracción la que es la responsable de la señal de los NEXAFS. Para esta técnica se hace más flagrante lo que ocurría para la PEY, el número de cuentas se incrementa muchísimo pero la relación señal/fondo se hace realmente pequeña. Como aproximación podemos afirmar que para una monocapa absorbida en un sustrato metálico, solo entorno al 1 % de la señal de TEY es generada por el adsorbato. De la Figura 2.7 sabemos que cuando la energía del fotón alcanza el potencial de ionización el nivel 1s contribuirá a la señal de TEY. En principio, esto

debería dar lugar a un salto en la señal TEY alrededor de 5 eV por encima de la estructura más baja de las transiciones a los estados moleculares ligados o a los estados cerca del nivel de Fermi del sustrato metálico. En la práctica, no se observa esa función escalón porque la medida del pico 1s se va incrementando paulatinamente desde el umbral hasta 20 eV por encima del IP y es pequeño comparado con la intensidad total electrónica tanto elástica como inelástica.

La señal de NEXAFS es la misma para los tres modos de adquisición con la única diferencia de que hay una disminución en la relación señal/fondo según se aumenta la ventana de integración, AUY, PEY y TEY.

2.2.3. Normalización y corrección de fondo

La medida de la señal de NEXAFS de la muestra depende directamente de la intensidad de los rayos X y los espectros deben ser corregidos de las posibles fluctuaciones e inestabilidades de ésta en función del tiempo. La presencia de modulación en la intensidad de los rayos X en función de la energía de fotón es debida a la dependencia con la energía de la refracción y la difracción en los elementos de la óptica de los rayos X. Además hay que tener en cuenta que en nuestro caso específico, en el que queremos estudiar capas muy delgadas de material sobre un sustrato, este último proporcionará un fondo muy intenso que deberá ser tenido en cuenta para la obtención de las características principales del espectro de NEXAFS de las moléculas adsorbidas. Por tanto, un buen entendimiento de los métodos de normalización y sustracción del fondo son un requisito indispensable a la hora de hacer un análisis cuantitativo. Por esta razón vamos a tratar en este apartado las consideraciones que hemos tenido en cuenta en nuestros análisis.

Históricamente, varias aproximaciones se han utilizado para resolver el problema de la normalización de los espectros de NEXAFS. Entre ellas destacaremos: división por el '*electron yield*' de una rejilla de referencia medido de manera concurrente con la muestra de interés; división por la señal de otra muestra o en casos de estudios de absorción división por el espectro de la superficie limpia; y en estudios de adsorción en una superficie, la sustracción de la medida de la superficie limpia. Estas correcciones no son equivalentes. En cambio, cada una de ellas solamente es aplicable de forma correcta para ciertas circunstancias (tipo de muestra, rango de energía y condiciones

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

de detección). Para entender los criterios de elección de la corrección adecuada tenemos que analizar las fuentes del fondo en los espectros de NEXAFS.

La señal sin tratar obtenida durante un experimento de NEXAFS es el resultado de una combinación de factores, de los que la señal de interés puede ser solamente una pequeña componente. Consideramos el modelo de un adsorbato sobre un sustrato, sistema utilizado principalmente en esta tesis. Es probablemente uno de los casos en que la sustracción del fondo es más crítica debido a la razón entre la señal del adsorbato y el fondo. Suponiendo el adsorbato en la superficie podemos modelizar la señal mediante la siguiente fórmula,

$$Y^{sam} = I_{X-ray} (M_m D_m^{sam} + M_s D_s^{sam}) (S_{subst}^{sam} + S_{imp}^{sam} + S_{ads}^{sam}), \quad (2.24)$$

donde Y^{sam} es la medida que depende de la energía y del tiempo, I_{X-ray} es la intensidad dependiente del tiempo de la radiación sincrotrón, M_m es la función de transmisión del monocromador para el primer armónico de la luz, M_s es la función de transmisión del monocromador para el resto de la radiación incluyendo la luz dispersada y los armónicos superiores, D_m^{sam} es la respuesta del detector a la luz monocromática, D_s^{sam} es la respuesta del detector para la radiación no-monocromática, S_{subst}^{sam} es la señal característica del sustrato, S_{imp}^{sam} señal características de las impurezas y S_{ads}^{sam} es a señal característica del adsorbato en la muestra.

De acuerdo con la ecuación 2.24 la señal del adsorbato depende de las siguientes magnitudes que pueden ser optimizadas experimentalmente: el flujo de la radiación de rayos X I_{X-ray} , la respuesta del monocromador para el primer armónico M_m y la señal medida $D_m^{sam} S_{ads}^{sam}$. En general solo el último factor es controlable por parte del experimentador optimizando la elección del detector y la técnica de detección según más convenga. Si tenemos en consideración los distintos tipos de detectores nos damos cuenta que la ecuación 2.24 es solo válida para esquemas de detección que no discriminan en energías, por tanto detección total de electrones o fotones. Las técnicas de discriminación en energía están pensadas para incrementar el razón señal fondo del adsorbato o las impurezas. Esto se puede tener en cuenta introduciendo funciones respuesta diferentes para el sustrato, las impureza y el adsorbato. En principio para no complicar mucho las expresiones analíticas no hemos tomado este factor en consideración pero habrá que recordar en el futuro que mediante cambios en el esquema

de detección podemos incrementar la señal del adsorbato frente a las contribuciones indeseables.

La medida de la señal característica del adsorbato en la superficie, $D_m^{sam} S_{abs}^{sam}$, esta sujeta a varias fuentes de interferencias. Por ejemplo, el flujo de fotones de rayos X puede no ser estable en el tiempo. Este efecto está limitado a I_{X-ray} . La óptica de la línea de la fuente de radiación, en especial el monocromador, puede introducir estructuras que dependan de la energía del fotón. Es de especial relevancia la región 275-325 eV del borde 1s de absorción del C puesto que este elemento es el contaminante más abundante y puede producir efectos de absorción. Este fenómeno estará reflejado en la magnitud M_m . El monocromador también puede permitir el paso de luz dispersada y otros armónicos cuyo efecto estará contenido en M_s . El sustrato puede tener un fondo dependiente de la energía en la región de interés y se tendría en cuenta por medio del término S_{subst}^{sam} . Esto puede dar lugar a estructuras de absorción o un fondo subyacente al espectro. Finalmente, las impurezas sobre o bajo la superficie pueden intervenir por el término S_{imp}^{sam} .

No hay una normalización general ni una sustracción del fondo, hay que analizar cada experimento y evaluar que efectos tienen mayor importancia y afectan a la medida. Podemos considerar ahora tres diferentes métodos para corregir el fondo dependiendo de los problemas que presente la medida.

Un procedimiento de normalización muy habitual es dividir la medida por la señal medida de una referencia, en mucho casos es una rejilla de referencia (o en el caso de ALOISA se mide la fotocorriente en el espejo del monocromador). La señal monitor se puede representar por una expresión similar a la ecuación 2.24 por lo que el cociente de ambas vendrá dado por

$$\frac{Y^{sam}}{Y^{ref}} = \frac{I_{X-ray} (M_m D_m^{sam} + M_s D_s^{sam}) (S_{subst}^{sam} + S_{imp}^{sam} + S_{ads}^{sam})}{I_{X-ray} (M_m D_m^{ref} + M_s D_s^{ref}) (S_{subst}^{ref} + S_{imp}^{ref} + S_{ads}^{ref})} \quad (2.25)$$

$$= \frac{(M_m D_m^{sam} + M_s D_s^{sam}) (S_{subst}^{sam} + S_{imp}^{sam} + S_{ads}^{sam})}{(M_m D_m^{ref} + M_s D_s^{ref}) (S_{subst}^{ref} + S_{imp}^{ref} + S_{ads}^{ref})} \quad (2.26)$$

donde el subíndice 'sam' hace referencia a la muestra y 'ref' a la referencia. Esta medida monitor proporciona una medida de las fluctuaciones de la intensidad que están incluidas en el término I_{X-ray} y que se cancela en el cociente anterior. Pero hay otros

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

muchos términos que no se cancelan. Por ejemplo un problema con esta aproximación es que la referencia puede introducir señales indeseadas debidas a su propio espectro de NEXAFS o de contaminantes en la superficie de referencia. Este problema puede ser eliminado mediante recubrimiento *in situ* de la superficie con un material que no tenga próximo a la región de interés un borde de absorción. Entonces los dos términos S_{ads}^{ref} y S_{imp}^{ref} se eliminan y $S_{ads}^{ref} \simeq Cte$ en Ec.2.26.

2.2.4. Dependencia angular

Modelos de moléculas Como ya se ha comentado con anterioridad las resonancias asociadas al nivel interno 1s de un átomo están espacialmente muy localizadas. Si a esto le añadimos que los orbitales moleculares asociados presentan una alta direccionalidad, entonces podremos utilizar conceptos de simetría local basados en la orientación de los máximos de amplitud de los átomos excitados dentro de una estructura nuclear más compleja para obtener información de la estructura geométrica de ésta en la superficie. Estos conceptos son fácilmente entendidos si consideramos los enlaces de moléculas diatómicas y anillos, orbitales π^* y σ^* . Estos elementos más sencillos se utilizarán como unidades básicas que en conjunto servirán para interpretar configuraciones atómicas más complejas.

La distribución espacial de los orbitales π^* y σ^* en los tres casos más sencillos de moléculas diatómicas con enlaces simple, doble y triple se presentan esquemáticamente en la Figura 2.8. Aquí se muestra que las moléculas con un enlace sencillo están caracterizadas por un orbital σ^* a lo largo del eje que une ambos átomos, las moléculas con un enlace doble presentan un σ^* en la dirección interatómica y un π^* en la dirección ortogonal. Para el caso de moléculas con un enlace triple además de los orbitales σ^* y π^* del enlace doble aparece un segundo enlace π^* ortogonal a los otros dos. Solo la orientación del orbital, es decir la dirección en la que es máxima la amplitud del orbital, determina la dependencia angular de los espectros del nivel 1s. Por tanto podemos representar un único orbital por medio de un vector y dos orbitales ortogonales por medio de un plano. Esta clasificación conduce a una descripción esquematizada que se muestra en la lado derecho de cada caso en la Figura 2.8.

La Figura 2.8 también muestra los casos de anillos aromáticos como el benceno (C_6H_6) o la piridina (C_5H_5N), donde los átomos están dispuestos en un plano que contiene los σ^* . Los orbitales π^* son perpendiculares al plano y pueden representarse por un único

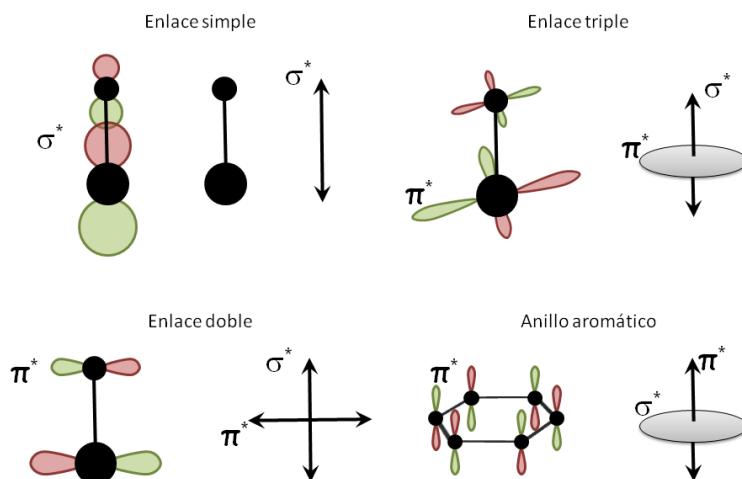


Figura 2.8: Modelos geométricos de orbitales moleculares - Representación esquemática de la orientación espacial de los orbitales moleculares π^* y σ^* para los enlaces atómicos más frecuentes en las moléculas orgánicas.

vector en esa dirección. Entonces si analizamos el esquema para el triple enlace vemos que los anillos aromáticos tienen una representación inversa en cuanto a orbitales σ^* y π^* se refiere.

En general, necesitamos considerar la dependencia angular de las intensidades de resonancia para dos casos: (i) π^* y σ^* como orbitales 'vector' y (ii) π^* y σ^* como orbitales 'plano'.

Intensidades de resonancia para rayos X elípticamente polarizados Las resonancias π^* y σ^* pueden ser descritas dentro de la representación de orbitales moleculares como transiciones dipolares desde el estado inicial s a la componente p de los estados finales π^* o σ^* . La intensidad de la resonancia I viene dada por la fuerza del oscilador f , que es la integral en energía de la sección eficaz para la absorción de los rayos X σ_x . Considerando la dependencia angular de resonancias específicas podemos suponer que la forma de la resonancia no va a cambiar con el ángulo y que solamente la altura cambiará. Por lo tanto, el cambio de la intensidad de la resonancia será proporcional al cambio de la fuerza del oscilador así como al cambio en la sección eficaz de absorción

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

de rayos X, en el Capítulo 2 de la referencia (47) se deduce la siguiente expresión para la intensidad

$$I \propto |\langle f | \vec{e} \cdot \vec{p} | i \rangle|^2 \propto \frac{1}{|\vec{E}|^2} |\langle f | \vec{E} \cdot \vec{p} | i \rangle|^2 \quad (2.27)$$

donde \vec{e} es el vector unitario en la dirección del campo eléctrico vectorial \vec{E} , \vec{p} es el operador momento, $|i\rangle$ es el estado inicial 1s and $|f\rangle$ es el estado final del orbital molecular de la transición. La radiación sincrotrón generada mediante el uso de imanes para curvar electrones acelerados presenta polarización elíptica, presentando dos componentes ortogonales del campo \vec{E} de diferente magnitud. La componente con mayor intensidad cae sobre el plano definido por el anillo de la fuente de radiación y la menor en la dirección normal (en el caso de Aloisa, por ejemplo, la componente en el plano es el 95 % de la polarización). Definiremos nuestro sistema de referencia tal que la radiación de rayos X se propaga a lo largo del eje Z y los ejes X e Y según los vectores unitarios \vec{e}^{\parallel} y \vec{e}^{\perp} que son la dirección horizontal y vertical respectivamente. El campo eléctrico puede ser descrito con la siguiente expresión,

$$\vec{E} = \vec{E}^{\parallel} \cos(kz - \omega t) + \vec{E}^{\perp} \sin(kz - \omega t) \quad (2.28)$$

donde k es el momento de los rayos X y ω es la frecuencia de la onda electromagnética. $\vec{E}^{\parallel} = |\vec{E}^{\parallel}| \vec{e}^{\parallel}$ y $\vec{E}^{\perp} = |\vec{E}^{\perp}| \vec{e}^{\perp}$ son las componentes máximas en el plano y en la dirección perpendicular al plano de almacenamiento del anillo.

Es conveniente reescribir la ecuación 2.27 utilizando una cantidad llamada grado de polarización lineal o factor de polarización P en el plano de la órbita del haz de electrones. P caracteriza la intensidad o la densidad de energía del campo electromagnético en el plano de la órbita, dado por $|\vec{E}^{\parallel}|^2/8\pi$, relativa a la intensidad total,

$$P = \frac{|\vec{E}^{\parallel}|^2}{|\vec{E}^{\parallel}|^2 + |\vec{E}^{\perp}|^2} \quad (2.29)$$

P está definido por la energía de los rayos X y la óptica utilizada para definir el haz en el experimento. En la región de los rayos X blandos, entre 250 y 1000 eV. P tiene un valor típico entre 0.8 y 0.9 para una fuente de *bending magnet* y de $\simeq 1.0$ para fuentes con ondulator, como Elettra. Debe tenerse en cuenta que la definición para P mostrada antes también describe casos extremos como la polarización lineal con $P = 1$ y la polarización circular con $P = 0.5$. Con esta definición de P , la intensidad de la resonancia viene dado por

$$I \propto P |\langle f | \vec{e}^{\parallel} \cdot \vec{p} | i \rangle|^2 + (1 - P) |\langle f | \vec{e}^{\perp} \cdot \vec{p} | i \rangle|^2. \quad (2.30)$$

Dependencia angular de los elementos de la matriz de Transmisión. Veamos la dependencia angular de los elementos de matriz descritos en la ecuación 2.30 para los dos tipos de orbitales discutidos antes, orbital 'plano' y 'vector'. Por simplicidad vamos a suponer que tenemos luz linealmente polarizada caracterizada por el vector unitario \vec{e} . La intensidad de la transición asociada con el elemento de matriz de interés $\langle f | \vec{e} \cdot \vec{p} | i \rangle$ puede escribirse como

$$I \propto |\langle f | \vec{p} | i \rangle|^2. \quad (2.31)$$

Para un estado inicial 1s y un estado final 'vector', el elemento de matriz $\langle f | \vec{p} | i \rangle$ apunta en la dirección del orbital del estado final \vec{O} , es decir la dirección de máxima amplitud del orbital, y la ecuación 2.31 toma la forma simplificada

$$|\vec{e} \cdot \langle f | \vec{p} | i \rangle|^2 \propto I_v = \cos^2 \delta, \quad (2.32)$$

donde el índice v denota el estado final 'vector' π^* o σ^* y δ es el ángulo entre el campo eléctrico vectorial \vec{E} y la dirección del orbital molecular del estado final \vec{O} (Figura 2.9a). La dependencia angular de las moléculas con orbitales moleculares 'planos' π^* o σ^* se obtiene integrando la ecuación 2.32 para todos los ángulos azimutales en un plano con normal \vec{N} . Esto resulta

$$|\vec{e} \cdot \langle f | \vec{p} | i \rangle|^2 \propto I_p = \sin^2 \epsilon, \quad (2.33)$$

donde ϵ es el ángulo entre \vec{E} y la normal al plano \vec{N} (Figura 2.9b) y el índice p es una etiqueta para el tipo de orbital 'plano' de estado final.

Denotaremos las intensidades asociadas con los elementos de la matriz dependientes angularmente dados por las expresiones 2.32 y 2.33 para la componente \vec{E}^{\parallel} como I_v^{\parallel} y I_p^{\parallel} , respectivamente. La componente más débil \vec{E}^{\perp} se nombrará como I_v^{\perp} y I_p^{\perp} , respectivamente. Con estas definiciones la ecuación 2.30 puede reescribirse

$$\text{para el caso 'vector'} \quad I_v = A \left[P I_v^{\parallel} + (1 - P) I_v^{\perp} \right], \quad (2.34a)$$

$$\text{y para el caso 'plano'} \quad I_p = B \left[P I_p^{\parallel} + (1 - P) I_p^{\perp} \right], \quad (2.34b)$$

donde A y B son constantes que describen la intensidad total integrada a todos los ángulos. Más adelante deduciremos las expresiones para las cantidades dependientes angularmente, I_v^{\parallel} , I_p^{\parallel} , I_v^{\perp} y I_p^{\perp} .

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

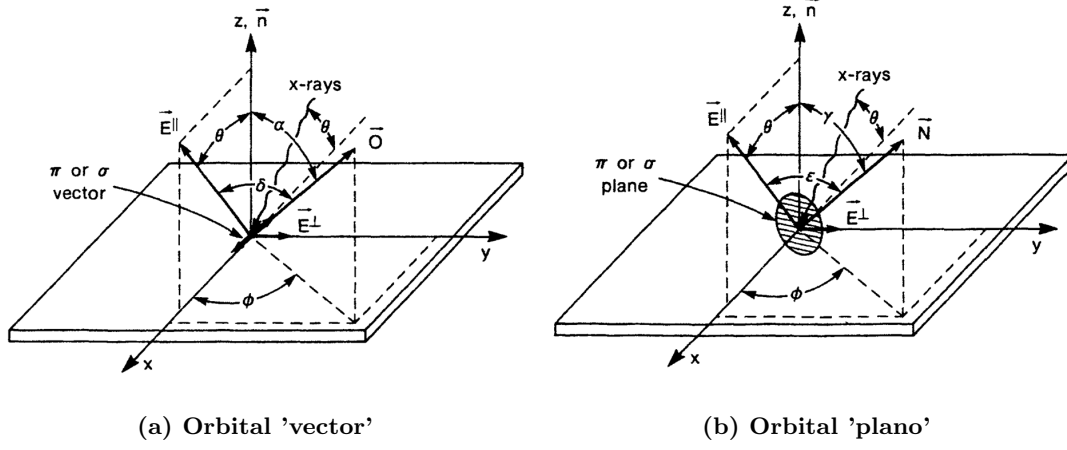


Figura 2.9: Esquemas vectoriales para la dependencia angular de los espectros de NEXAFS -

Para el caso 'vector' mostrado en la Figura 2.9a el ángulo δ entre \vec{E}^{\parallel} y el vector \vec{O} a lo largo del orbital puede ser expresado como una función del ángulo θ entre \vec{E}^{\parallel} y la normal a la superficie \vec{n} , el ángulo polar α y el ángulo azimutal ϕ del vector \vec{O} . Como en la Figura 2.9a hemos orientado nuestro sistema de coordenadas con el eje Z en la dirección normal a la superficie y el eje X en el plano en la dirección de la proyección de \vec{E}^{\parallel} sobre el plano. De la ecuación 2.32 obtenemos la dependencia angular de la intensidad de la resonancia asociada con la componente como

$$I_v^{\parallel} = \cos^2 \theta \cos^2 \alpha + \sin^2 \theta \sin^2 \alpha \cos^2 \phi + 2 \sin \alpha \cos \alpha \sin \theta \cos \theta \cos \phi \quad (2.35a)$$

$$I_v^{\perp} = \sin^2 \alpha \sin^2 \phi. \quad (2.35b)$$

Para el caso 'plano' mostrado en la Figura 2.9b

$$I_p^{\parallel} = 1 - \cos^2 \theta \cos^2 \gamma - \sin^2 \theta \sin^2 \gamma \cos^2 \phi - 2 \sin \gamma \cos \gamma \sin \theta \cos \theta \cos \phi \quad (2.36a)$$

$$I_p^{\perp} = 1 - \sin^2 \gamma \sin^2 \phi. \quad (2.36b)$$

El elemento de matriz dado por las expresiones 2.35 y 2.36 puede ser sustituido en 2.34 para obtener una representación de la dependencia angular de la intensidad total para las dos geometrías de los orbitales. Hay que resaltar que en ambos casos la componente

perpendicular no depende del ángulo de incidencia de los rayos X sobre la muestra, θ . Entonces en los experimentos donde solo se varia el ángulo polar esta componente es simplemente una contribución constante al fondo de la intensidad.

Efectos de la simetría del sustrato. Las expresiones encontradas para la dependencia angular de la intensidad de las resonancias dadas por 2.35 y 2.36 dependen explícitamente de la orientación azimutal de la molécula relativa a la superficie por medio del ángulo ϕ . Esta dependencia azimutal es eliminada en muchas ocasiones por la simetría de la superficie. La geometría de la superficie puede establecer varias orientaciones de adsorción equivalentes lo que conduce a la formación de dominios de adsorbato.

Las ecuaciones 2.35 y 2.36 muestran que la dependencia azimutal de las intensidades de la resonancia está incluida en dos términos que varían como $\cos \phi$ y $\cos^2 \phi$, respectivamente. Para sustratos con simetría doble o superior el término cruzado que contiene $\cos \phi$ se elimina promediando sobre todos los dominios y obteniendo para el caso 'vector'

$$I_v^{\parallel} = \cos^2 \theta \cos^2 \alpha + \sin^2 \theta \sin^2 \alpha \cos^2 \phi \quad (2.37a)$$

$$I_v^{\perp} = \sin^2 \alpha \sin^2 \phi. \quad (2.37b)$$

A partir de 2.37a se ve que para el ángulo de inclinación orbital $\alpha = 45^\circ$ la intensidad de la resonancia llega a ser independiente del ángulo de incidencia de los rayos X cuando la dirección del orbital \vec{O} y \vec{E}^{\parallel} están alineados azimutalmente ($\phi = 0^\circ$). Para el caso 'plano' obtenemos

$$I_p^{\parallel} = 1 - \cos^2 \theta \cos^2 \gamma - \sin^2 \theta \sin^2 \gamma \cos^2 \phi \quad (2.38a)$$

$$I_p^{\perp} = 1 - \sin^2 \gamma \sin^2 \phi. \quad (2.38b)$$

De igual manera que para el caso 'vector' la intensidad será independiente del ángulo de incidencia de los rayos X para $\gamma = 45^\circ$ de inclinación del plano orbital si la normal a ese plano \vec{N} está alineada con \vec{E}^{\parallel} ($\phi = 0^\circ$).

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Para sustratos con simetría triple o superior el factor $\cos^2 \phi$ toma un valor promediado de $1/2$ y las expresiones anteriores se simplifican de la siguiente manera

$$\begin{aligned} I_v^{\parallel} &= \cos^2 \theta \cos^2 \alpha + \frac{1}{2} \sin^2 \theta \sin^2 \alpha \\ &= \frac{1}{3} \left[1 + \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)(3 \cos^2 \alpha - 1) \right] \end{aligned} \quad (2.39a)$$

$$I_v^{\perp} = \frac{1}{2} \sin^2 \alpha. \quad (2.39b)$$

para el caso 'vector' y

$$\begin{aligned} I_p^{\parallel} &= 1 - \cos^2 \theta \cos^2 \gamma - \frac{1}{2} \sin^2 \theta \sin^2 \gamma \\ &= \frac{2}{3} \left[1 - \frac{1}{4} (3 \cos^2 \theta - 1)(3 \cos^2 \gamma - 1) \right] \end{aligned} \quad (2.40a)$$

$$I_p^{\perp} = \frac{1}{2} [1 + \cos^2 \gamma]. \quad (2.40b)$$

para el caso 'plano'. Entonces para el caso de simetría triple o superior la dependencia con el ángulo azimutal desaparece y las expresiones son equivalentes para las que presentan simetría cilíndrica con respecto al eje de normal a la superficie. Esto tiene una consecuencia importante que para una orientación molecular específica la intensidad de la resonancia para ambos casos puede ser independiente del ángulo de incidencia de los rayos X, para un ángulo de incidencia $\theta = 57.4^\circ$ la distribución de intensidad es independiente de la orientación molecular.

2.3. Microscopía de efecto túnel

El microscopio de efecto túnel es habitualmente conocido por sus siglas en inglés STM (*Scanning Tunnelling Microscope*). El principio de funcionamiento de un STM está basado en el efecto túnel que es un fenómeno mecano-cuántico. Una punta metálica muy afilada se aproxima a una superficie y se mantiene a una distancia de unos pocos Åmstrongs, típicamente 5-10 Å. La aplicación de un voltaje entre la punta y la muestra hace que fluya una corriente a través de la barrera de potencial del vacío que decae de forma exponencial con la distancia entre la punta y la superficie, z . Dicha corriente túnel es utilizada para controlar la distancia muestra punta con alta sensibilidad. Las variaciones de z en 1 Å se traducen en cambios de un orden de magnitud en la corriente túnel.

Efecto Túnel

El STM es un ejemplo de la explotación práctica de un fenómeno estrictamente cuántico como es el efecto túnel. Este efecto mecano-cuántico implica que la función de onda de un electrón atraviese una barrera de potencial. La barrera de potencial podría ser una capa de material aislante (por ejemplo, una capa de óxido en el caso de un electrodo metálico) o un gap de vacío (en el caso del STM). El proceso físico básico lo podemos analizar en el caso unidimensional sin pérdida de generalidad. Consideramos un sistema sencillo (Figura 2.10 a)) en el que un electrón incide sobre un potencial infinito de altura V . La ecuación de Schrödinger tiene dos componentes. Cuando $x < 0$:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (2.41)$$

Y dentro de la barrera de potencial $x > 0$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \quad (2.42)$$

Las soluciones a estas ecuaciones son:

$$\phi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad k = (2mE/\hbar^2) \quad \text{dentro del pozo} \quad (2.43)$$

$$\phi = Ce^{ik'x} + De^{-ik'x}, \quad k' = (2m(E - V)/\hbar^2)^{1/2} \quad \text{dentro de la barrera} \quad (2.44)$$

La función dentro de la barrera tiene una parte imaginaria (que crece hasta el infinito y es portanto discontinua) y una parte real que decae exponencialmente con la distancia dentro de la barrera. Éste es un resultado importante, porque según las consideraciones clásicas la penetración en la barrera estaría prohibida, $E > V$, mientras que la función de onda mecano-cuántica es distinta de cero: el electrón puede hacer túnel a través de la barrera. Hay, por tanto, una probabilidad finita de que el electrón sea encontrado dentro de la barrera. Una extensión simple de este supuesto sería considerar dos pozos de potencial relativamente próximos o lo que sería lo mismo una barrera de potencial de espesor finito. Si la barrera de potencial es relativamente estrecha, hay una cierta probabilidad de que el electrón traspase la barrera y pase de un pozo a otro. Consideramos dos electrodos metálicos cercanos con una función de trabajo φ , separados por una distancia suficientemente grande (Figura 2.10 b)). La superposición efectiva de la función de onda del nivel de Fermi es despreciable, a causa de la atenuación exponencial de las dos funciones de onda por separado. Si los electrodos se acercan lo

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

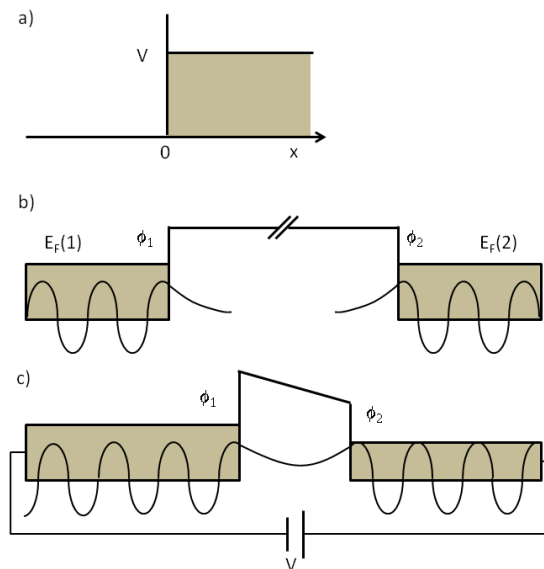


Figura 2.10: Diagramas de de barras de potencial para el caso efecto túnel unidimensional - (a) Barrerade potencial de anchura infinita. Potencial = V para $x > 0$ y 0 para $x < 0$.(b) Dos pozos de potencial separados espacialmente. (c) Dos pozos de potencial separados una pequeña distancia con una diferencia de potencial aplicada.

suficiente (Figura 2.10 c)), entonces la superposición de las funciones de onda puede ser lo suficientemente grande para facilitar el efecto túnel mecano-cuántico y, bajo la influencia de una diferencia de potencial aplicada, hacer pasar una corriente medible. La magnitud de la corriente túnel I es una medida de la superposición de las dos funciones de onda y viene dada por:

$$I \propto e^{-2\kappa d} \quad (2.45)$$

donde d es la dimensión espacial de la barrera y κ está relacionada con la función de trabajo local por medio de la expresión:

$$\kappa = (2m\phi/\hbar^2) \quad (2.46)$$

Desafortunadamente, un modelo unidimensional no es adecuado para una descripción detallada del STM. Las estructuras electrónicas de la punta y de la superficie están interactuando de una forma compleja que realmente necesita de un tratamiento más riguroso en tres dimensiones. Tersoff y Hamann (48) proporcionaron un tratamiento más general al problema. Dentro de este formalismo la expresión para la corriente

túnel es:

$$I = (2\pi e/\hbar)e^2V \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu,\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F) \quad (2.47)$$

donde E_F es la energía del nivel de Fermi, E_μ es la energía del estado ψ_μ en ausencia de efecto túnel y $M_{\mu,\nu}$ es el elemento de matriz de túnel entre el estado ψ_μ de la punta y el ψ_ν de la muestra que viene dado por:

$$M_{\mu,\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int dS (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*) \quad (2.48)$$

Si suponemos que la punta del STM es esférica podemos obtener la siguiente expresión para la corriente túnel:

$$I = 32\pi^3 \hbar^{-1} e^2 V \phi_0^2 D_t(E_F) R_t^2 \kappa^{-4} e^{2\kappa R_t} \sum |\psi_\nu(r_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F) \quad (2.49)$$

donde ϕ_0 es la función de trabajo y $D_t(E_F)$ es la densidad de estados en el nivel de Fermi por volumen de la punta. Por tanto la corriente túnel es proporcional a la densidad de estados local para el nivel de Fermi en el centro de la punta de STM. Esto significa que el STM puede proporcionar una imagen directa de los estados electrónicos en la superficie y, por tanto, la Ecuación 2.49 es la base para la aplicación del STM para hacer espectroscopía de la superficie a escala atómica.

La Ecuación 2.49 aún presenta el importante resultado de la dependencia exponencial de esta con la distancia punta-superficie. Esta dependencia con la distancia túnel es la base de la sorprendente resolución vertical de esta técnica. Como aproximación, la corriente túnel disminuye un orden de magnitud si aumentamos la distancia túnel en 1 Å. Para una punta suficientemente afilada, la mayor parte de la corriente túnel se conducirá a través del extremo y su diámetro efectivo puede llegar a ser del orden de las dimensiones atómicas.

Instrumentación

La Figura 2.11 representa un STM de forma esquemática. Existe una gran variedad de diseños de STM en uso, pero hay una serie de características comunes a todos ellos o al menos muy frecuentes en la gran mayoría. Los componentes claves son la punta, sistema de posicionamiento y control de movimiento en los ejes x, y y z y una computadora de control de toda la operación. El control fino de la posición y los desplazamientos, tanto lateral como vertical, se alcanza utilizando cristales piezoeléctricos, en los que

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

se montan o bien la punta o bien la muestra (en el esquema es la punta la que se ha montado en los piezoeléctrico). Los cristales piezoeléctricos varían su tamaño dependiendo del potencial aplicado, por tanto una vez calibrados proporcionan un control muy preciso de los desplazamientos.

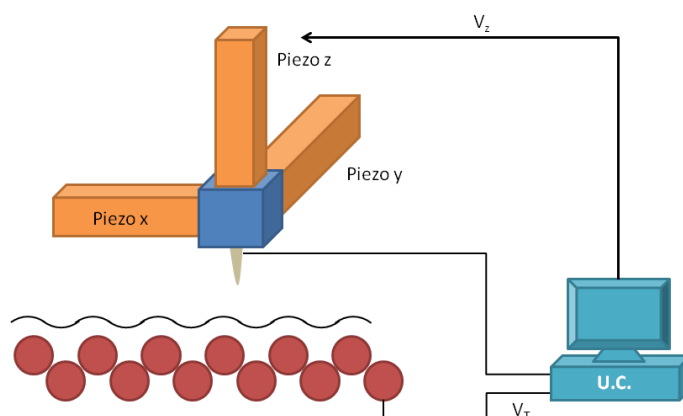


Figura 2.11: Esquema de funcionamiento de un STM - Donde U.C. significa unidad de control, V_T es el voltaje de *bias* y V_z es el voltaje aplicado al piezo z para mantener constante la corriente de túnel.

Hay dos modos básicos de operación para la formación de imagen: corriente constante y altura constante. En ambos, la punta se aproxima a una distancia del orden de unos pocos Å y se aplica una diferencia de potencial, si estamos a una distancia adecuada una corriente eléctrica comenzará a circular. Esta es la corriente túnel y es la magnitud que registramos cuando la punta empieza a escanear la superficie. En modo de altura constante, la altura entre la punta y la superficie se mantiene constante y la imagen representa la variación de la medida de la corriente túnel con la posición de la punta. Sin embargo, el más empleado es el modo de corriente constante. En este modo, se mide la corriente de túnel instantánea en cada posición y el voltaje del cristal piezoeléctrico se corrige mediante un bucle de control de tal forma que la corriente de túnel se estabiliza para un valor preestablecido. La imagen STM entonces representa la variación de altura con las coordenadas espaciales (x_i, y_i) . Los ajustes del voltaje

del piezo hacen que éste se mueve arriba y abajo, y si el desplazamiento del cristal es conocido para un cierto δV en el voltaje de *bias* (calibración), entonces la imagen puede traducirse en desplazamientos de la punta en la dirección z , obteniendo z_i frente a (x_i, y_i) . Aunque los contornos de esta imagen realmente representan variaciones de la densidad de estado, en el límite de resolución $> 10\text{\AA}$, la imagen proporcionará una buena aproximación a la topografía de la superficie.

Existen dos parámetros experimentales que son fundamentales: la corriente túnel y el voltaje túnel. Es también útil pensar a veces en la magnitud resistencia túnel de la barrera túnel. La resistencia túnel claramente proporciona una medida de la distancia entre la punta y la muestra. Si la punta está próxima a la superficie, la resistencia túnel será relativamente pequeña y si la alejamos esta aumentará. La distancia de separación entre la punta y la superficie es en definitiva determinada por el valor predeterminado de la corriente túnel: a mayor corriente túnel, la distancia será menor y viceversa. Típicamente, la corriente túnel está dentro del rango de 10pA – 1nA . A valores mucho mayores que 1 nA aumenta la probabilidad de que las interacciones punta-superficie lleguen a ser lo suficientemente intensas para modificar la morfología de la superficie, aunque obviamente la naturaleza de ésta es un factor determinante. Para adsorbatos débilmente enlazados con la superficie, la interacción punta-superficie puede convertirse en relevante a valores más bajos, planteando dificultades a la hora de interpretar las imágenes. El daño inducido por la punta en la superficie puede ser grave, por tanto es conveniente utilizar límites superiores para la corriente túnel. Por otro lado, la resolución es mejor a mayores intensidades de corriente túnel así que se requiere alcanzar un punto de equilibrio entre la resolución y el riesgo de dañar o modificar la superficie que se quiere estudiar. Mientras que la corriente de túnel para moléculas orgánicas y sistemas biológicos es del orden de decenas de pA , para superficies metálicas puede ser necesario utilizar corrientes del orden de varios nA .

Variaciones en el voltaje de *bias* también tienen un efecto importante en la naturaleza de la imagen grabada. A muy altos voltajes de *bias*, se pueden inducir alteraciones en la estructura de la superficie. Puede llegar a ser posible marcar la superficie de la muestra, y si movemos la punta de forma controlada a lo largo de la superficie mientras se mantiene el voltaje alto, es posible crear estructuras nanométricas en ella. Incluso a voltajes de *bias* bajos, el gradiente eléctrico en la distancia túnel es sustancial, para una separación punta-muestra de 10_{-10} m , y un potencial de 0.1 V , $E = 109\text{Vm}^{-1}$. Por

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

otra parte, el signo del voltaje de *bias* también es importante a la hora de interpretar las imágenes de STM. La apariencia de las imágenes puede cambiar dependiendo del voltaje aplicado. Este hecho está relacionado con que los estados electrónicos que se estén viendo estén muy localizados, es decir, aparezcan a energías muy bien definidas.

2.4. Experimentos realizados

2.4.1. Equipos experimentales utilizados

Nanophysics Laboratory - San Sebastián

Grupo experimental perteneciente al Centro de Física de Materiales (centro mixto CSIC/EHU-UPV) ubicado en San Sebastián. La investigación desarrollada por el grupo se enmarca en líneas generales en Física de superficies utilizando técnicas espectroscópicas como, XPS, UPS, XPS o ARPES y técnicas microscópicas de campo cercano como STM, STS o AFM. La parte experimental realizada en dichas instalaciones se basó en medidas de XPS y STM.

Sistema de XPS. El sistema de XPS es un sistema de UHV con una presión base de trabajo $< 5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Presenta una estructura sencilla de dos elementos. Una campana para la introducción de las muestras y otra para la preparación de las muestras *in-situ* y el análisis de las mismas.

En la campana de análisis/preparación la muestra se coloca en un manipulador que permite calentarla por bombardeo electrónico y enfriarla a ~ 100 K mediante un circuito de N_2 gas enfriado por su paso por un serpentín introducido en N_2 líquido. Además dispone de un sistema de bombardeo de Ar^+ para la limpieza de las superficies.

La fuente de radiación es un sistema de cátodo doble Al/Mg que genera luz no-monocromática con una potencia típica de uso de 200 W. Este tipo de cátodo permite alternar entre dos energías de fotón, 1486.6 eV para el Al $K\alpha$ y 1253.6 eV para el Mg $K\alpha$.

El analizador de energías con geometría semiesférica, un Phoibos 100 de la casa SPECS, permite registrar espectros discriminados en energías tanto para partículas negativas (electrones) como positivas (iones) en el rango de energías de 0 a 3.5 KeV. Este dispositivo, en líneas generales, lo podemos resumir en tres partes: i) la óptica electrónica que conduce y selecciona especialmente los electrones a medir, ii) el discriminador

de energías, dos semiesferas metálicas concéntricas de radio medio 100 mm a las que se aplica un potencial eléctrico para solo dejar pasar electrones con cierta energía cinética, y iii) el detector de los electrones, un sistema multiplicador de la señal eléctrica que llega a través del discriminador. La posición del analizador en la campana es tal que el eje de la óptica electrónica forma un ángulo 54.7° con la dirección de incidencia en la radiación para minimizar los efectos asimetría de los orbitales.

Además de estos elementos fijos, la campana dispone de distintos puertos que se pueden utilizar para configurar distintos experimentos. En nuestro caso colocamos evaporadores para el crecimiento epitaxial de haces moleculares por medio de celdas tipo Kundsén, en las que un crisol cerámico, en cuyo interior se deposita el material a sublimar, se calienta por contacto con un filamento alimentado por corriente continua. Para el control del recubrimiento utilizamos una balanza de cuarzo, colocadas a una distancia conocida que nos permite deducir el ritmo de deposición en la superficie de la muestra.

Los espectros que se muestran en esta tesis se midieron utilizando radiación Al $K\alpha$ como fotón incidente con una resolución de 0.9 eV. Cu 2p y 3p core level (932.9 eV y 74.9 eV respectivamente) se utilizaron como referencia para la calibración de las energías.

Sistema de STM. El sistema está en un entorno de UHV con una presión base de trabajo $< 1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Está formado por una cámara de tres elementos. Una pequeña cámara de introducción rápida, una cámara de preparación y una cámara de análisis.

La cámara de preparación dispone de un manipulador horizontal que permite el giro azimutal de la muestra. Éste permite calentar la muestra por contacto térmico con una lámina de wolframio por la que se hace pasar una corriente. También se puede enfriar la muestra con un circuito de N_2 gas.

En la cámara de análisis está el STM y un sistema de difracción de electrones de baja energía (LEED) que sirve como apoyo al STM comprobando la limpieza de las muestras cristalinas, posibles periodicidades macroscópicas, etc.

El STM es un microscopio comercial OMICRON de temperatura variable (VT SPM). El rango de temperatura accesible es de 25K a 1500K, aunque nosotros medimos en condiciones de temperatura ambiente (RT) o a temperatura de N_2 líquido (LT). En este microscopio la muestra está a tierra y el voltaje se aplica a la punta

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

del STM, con lo cual voltajes positivos se corresponden con estados llenos y voltajes negativos estados vacíos.

LASUAM

Parte de los experimentos de STM presentados en esta tesis se realizaron en colaboración con el grupo LASUAM de la UAM. El equipo utilizado consistía en un sistema de UHV (presión base 10^{-10}) con un microscopio de temperatura variable tipo Aarhus con el que se pueden alcanzar temperatura de hasta 80 K. A parte de STM la campana presentaba técnicas supletorias como espectrómetro de masas, LEED y otras facilidades para la preparación de la muestra, limpieza y sistema de evaporación. En este microscopio la punta es la que se encuentra a tierra por lo que el voltaje positivo se corresponde con estados vacíos y voltajes negativos con estados llenos.

Línea ALOISA - Elettra

ALOISA (acrónimo de su denominación en inglés *Advanced Line for Overlayer Interfaces and Surface Analysis*) es una línea del sincrotrón Elettra perteneciente al INFN-CNR (*Istituto Nazionale per la Fisica della Materia-Consiglio Nazionale delle Ricerche*). Es una línea multipropósito dedicada al estudio de superficies, diseñada para trabajar en un amplio rango de energías (100-8000)eV con la luz incidiendo sobre la muestra a un ángulo rasante de alrededor de 5° . Se han instalado varios tipos de detectores para realizar experimentos con distintas técnicas. Para los experimentos desarrollados allí para la realización de esta tesis, Capítulos 3, 4 y 5, utilizamos las técnicas de XPS y NEXAFS.

El haz de fotones utilizado en ALOISA es producido por el dispositivo de inserción U8 de Elettra. Este es un ondulator plano que produce fotones en el rango de energía 120-8000 eV con un flujo de fotones $\sim 5 \cdot 10^{11}$ para el rango de bajas energías (120-2000 eV) y de $\sim 5 \cdot 10^{11}$ para altas energías (2.8-8.0) KeV. El tamaño del área irradiada es $2001 \times 300 \text{ mm}^2$ y el poder de resolución ($E/\Delta E$) varía en el rango de 2000 a 7500. La luz la consideramos linealmente polarizada (grado de polarización del 95 %), estando contenida en el plano del anillo del sincrotrón.

La campana experimental está compuesta de dos elementos: uno semiesférico dedicado a la preparación de muestras y otro cilíndrico en el que están instalados los

analizadores de electrones y el detector de fotones. Los dos elementos están acoplados por medio de un sistema deslizante de juntas tóricas con rodamientos de bronce. Esta configuración permite la rotación completa del elemento cilíndrico entorno al eje de propagación de la radiación sincrotrón, mientras que el semiesférico está fijo. Dos sistemas de bombeo diferencial permiten la rotación de la campana mientras se mide manteniendo la presión base en el área de media a 10^{-11} mbar.

La muestra se monta en un manipulador automatizado con 6 grados de libertad que se monta horizontalmente en el elemento semiesférico. El haz de radiación sincrotrón pasa a través de todo el manipulador iluminando la muestra en incidencia rasante. La cámara de preparación está equipada con panel criogénico para haces moleculares para crecimiento epitaxial en el que se pueden ubicar hasta cuatro evaporadores. En nuestros experimentos siempre utilizamos celdas de sublimación tipo Kundsén. La temperatura se controla colocando un termopar fijado a un anillo de platino en el interior del crisol, en contacto directo con el material a sublimar. El panel criogénico también está equipado con dos balanzas de cuarzo para calibrar el flujo de material en la evaporación. También están disponibles utilidades estándares en sistemas de UHV como son un sistema de bombardeo por Ar^+ para los procesos de limpieza y un sistema de calentamiento integrado en el manipulador. Además el manipulador puede ser enfriado mediante un circuito de gas N_2 enfriado con N_2 líquido a su paso por un serpentín.

Para el control de la orientación de los sustratos cristalinos el sistema dispone de un instrumento de difracción por reflexión de electrones de alta energía (RHEED). Este método de control puede ser utilizado también durante la fase de crecimiento epitaxial.

En la campana experimental, los detectores están montados en dos monturas en el interior del elemento rotativo. La montura axial puede rotar en torno al eje de propagación de la radiación de forma independiente de la campana. En esta están montados 5 detectores de electrones y una placa de fósforo para detección de fotones. La montura denominada Bi-modal está colocada dentro del elemento cilíndrico y puede rotar en torno a un eje que es perpendicular al eje de propagación de la radiación y solidario al elemento cilíndrico. En éste se ubican dos detectores de electrones. A estos grados de libertad se suman las tres rotaciones del manipulador dando la posibilidad de estudiar el sistema en cualquier incidencia, dirección de simetría de la superficie y plano de dispersión.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Las energía de fotón utilizadas para la adquisición de los niveles internos fueron: 500 eV (515 eV) para el N 1s y C 1s; 650 eV para el O 1s; y 140 eV para el Zn 3d. El nivel interno 3p del Cu a 74.9 eV fue tomado como referencia para las energías de ligadura. Los espectros de NEXAFS fueron tomados en modo PEY utilizando un multiplicador de electrones y una serie de rejillas conectadas a distintos potenciales para filtrar los electrones en energía cinética. Los bordes de absorción 1s del N, C, y O fueron medidas a dos orientaciones diferentes de la polarización del haz incidente, paralela y normal a la superficie. Las condiciones de polarización fueron cambiadas rotando la muestra de tal forma que siempre midieramos en incidencia rasante, $\sim 6^\circ$.

Advanced Light Source (ALS) y Synchrotron Radiation Center (SRC)

Las medidas llevadas a cabo en estos dos sincrotrones se muestran en el Capítulo 6.

Nuestras medidas se basaron en la adquisición de NEXAFS mediante detección de electrones en el modo '*total electron yield*' (TEY). El modo TEY implica medir la corriente necesaria para neutralizar la muestra ionizada por los procesos de fotoionización producidos por los fotones de rayos X.

Los experimentos fueron llevados a cabo en líneas en diferentes centros de radiación sincrotrón: la VLSPGM en el *Synchrotron Radiation Center* (SRC) en Madison (*University of Wisconsin*); y en la estación de trabajo Bio-NEXAFS en la línea 8.0 en el *Advanced Light Source* en Berkeley (*Lawrence Berkeley National Laboratory*). La línea 8.0 en el ALS está equipada con un ondulator capaz de producir fotones de energías en el rango 70-1200 eV, con una intensidad 10^{12} *foton/s* y un poder de resolución de $(E/\delta E)$ de 10.000, mientras que la VLSPGM tiene un rango de energías 70 - 2000 eV, un flujo de 5×10^{10} fotones/s (a 500 eV) y un poder de resolución también de ~ 1.500 .

La energía de fotón fue calibrada para el borde de absorción 2p de Zn utilizando la energía de ligadura del nivel $2p_{3/2}$ de una muestra recién pulida de Zn y fijándola al valor 1021.8 eV y para el borde de absorción de nivel 1s del N utilizando la transición bien definida $2p \mapsto 3d$ en el TiO_2 en 458.0 eV como referencia secundaria. Este valor se estableció midiendo polvo de TiO_2 junto con N_2 en fase gas. La primera línea vibracional del N_2 sirve como referencia primaria y se sitúa en 400.9 eV. Todos los espectros son normalizados con respecto al flujo de fotones incidente, dividiendo la corriente de una

mallla recubierta de Au situada en el interior de la campana. Tras esta división, se sustrae un fondo lineal extrapolando la región antes del borde de absorción.

2.4.2. Detalles de la preparación de los experimentos

Preparación de la superficies

En esta tesis se ha trabajado funcionalizando superficies principalmente monocristalinas de metales, pero también se ha realizado estudios en superficies tanto monocristalinas como nanoestructuradas de óxidos, particularmente ZnO.

Los sustratos monocristalinos de metales que hemos utilizado son las superficies de Cu(110), Cu(100) y Au(100) atómicamente planas. Éstas fueron preparadas mediante procedimientos estándar de bombardeo y calentamiento (bombardeo con iones de Ar^+ a 2KV durante 15 minutos seguidos de calentamientos a 800 K durante otros 15 min) para conseguir superficies planas, limpias y con grandes terrazas. Sobre estas superficies se evaporaron en vacío las moléculas siguiendo la preparación *in-situ* que se describe a continuación

Las superficies de ZnO en cambio no fueron limpiadas en vacío y fueron utilizadas al aire y funcionalizadas mediante preparaciones *ex-situ* descritas más adelante.

Muestras *in-situ*

El término *in-situ* utilizado para las muestras hace referencia a aquellas que la muestra se prepararon dentro del sistema de UHV. Principalmente son muestras monocristalinas en las que se crecen epitaxialmente capas de material orgánico. El método de crecimiento, se realiza mediante haces moleculares generados por celdas tipo Kunsend, o directamente sobres de Ta, por los que se hace pasar una corriente y de esta forma se calienta hasta la temperatura de sublimación.

El ritmo de evaporación se controla por la presencia de microbalanzas de cuarzo que permiten establecer el ritmo de evaporación, es decir, la temperatura a la que se debe trabajar para evitar cualquier tipo de modificación de la molécula en estudio.

Dadas las condiciones de vacío, $\sim 10^{-10}$, la presencia de contaminantes es baja.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Muestras *ex-situ*

Este tipo de muestras se preparan en el exterior de la campana de UHV y después se introducen para su análisis. Podemos diferenciar dos tipos de preparaciones tanto por el método de fijación al sustrato como por la motivación.

El primer tipo son las muestras de polvo fijado a una cinta de C conductora. Estas muestras se han utilizado para obtener referencias de las moléculas sin la influencia de la interacción con la superficie. Esto se realiza de manera sencilla utilizando cinta de doble cara de C: una de las caras se fija a un porta-muestras compatible con el sistema a utilizar y sobre la otra cara se pone con una espátula una cantidad de polvo de la molécula a medir de tal forma que la cinta quede completamente cubierta. Estas muestras son utilizadas para las referencias de las técnicas de fotoemisión y absorción.

El segundo tipo es la fijación de la molécula en una superficie desde disolución. Aunque se tratará con mayor detalle en el Capítulo 6, el objetivo principal es estudiar los métodos de fijación de las moléculas en las superficies utilizando procedimientos más próximos a la aplicación tecnológica. Dentro de este tipo hay dos variantes: i) depositar una gota de una disolución de la molécula con un disolvente volátil sobre un sustrato, en principio inerte, y secarla con un flujo de N₂ gas; y ii) introducir un sustrato de interés un tiempo determinado en una disolución de la molécula, sacarlo enjuagando la superficie con disolvente puro y secarla con N₂ gas. La primera variante la utilizamos para referencias de las moléculas en las disoluciones y la segunda para estudiar los procesos de fijación en distintas superficies (Capítulo 6).

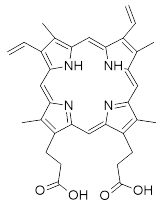
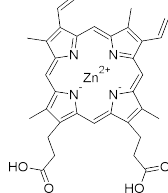
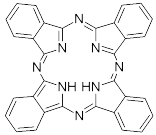

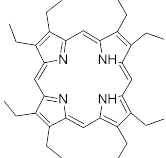

Estas muestras presentan un alto riesgo de contaminación ambiental por hidrocarburos, por lo tanto hay que preparar las muestras en un entorno limpio y próximo a la campana de introducción del sistema en cuestión para reducir el tiempo de exposición a la atmósfera.

2.4.3. Detalles de las moléculas utilizadas

Las moléculas estudiadas a lo largo de este trabajo de tesis son:

Tabla 2.1: Tetrapirroles utilizados en la tesis

2.4 Experimentos realizados

	<p>Protoporfirina IX H2PPIX Fórmula empírica: $C_{34}H_{34}N_4O_4$ Temperatura de evaporación en vacío: 630–650 K</p>
	<p>Zn-Protoporfirina IX ZnPPIX Fórmula empírica: $C_{34}H_{32}N_4O_4Zn$ Temperatura de evaporación en vacío: 630–650 K</p>
	<p>Ftalocianina H2Pc Fórmula empírica: $C_{32}H_{18}N_8$ Temperatura de evaporación en vacío: ~700K</p>
	<p>Zn-Ftalocianina ZnPc Fórmula empírica: $C_{32}H_{16}N_8Zn$ Temperatura de evaporación en vacío: ~700K</p>
	<p>OctaetilPorfirina H2OEP Fórmula empírica: $C_{36}H_{46}N_4$ Temperatura de evaporación en vacío: ~550K</p>
	<p>Zn-OctaetilPorfirina ZnOEP Fórmula empírica: $C_{36}H_{44}N_4Zn$ Temperatura de evaporación en vacío: ~550K</p>

La bibliografía sobre los trabajos en tetrapirroles es bastante extensa y difícilmente abarcable en la estructura de una tesis doctoral. Dicha extensión revela el gran interés que suscita esta familia de moléculas. En particular, en el campo en que se ha desarrollado este trabajo encontramos varias publicaciones que de alguna manera resumen la mayor parte de los trabajos realizados (49–52).

Para la Protoporfirina IX y sus variantes no se habían realizado estudios en superficies en condiciones de UHV. Había un amplio trabajo en disolución y en el contexto de células solares pero no en superficies, quedando pendiente la caracterización físico-

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

química. Estas moléculas nos han dado una información muy importante para entender los procesos de tetrapirroles en superficies. Particularmente, autometalización, importancia de los grupos carboxilo frente a los anillos en la autoorganización y la formación de un novedoso puente de H coordinado intermolecular.

Las Ftalocianinas son moléculas de referencia y han dado lugar a múltiples trabajos. Sin embargo, lo que nosotros hemos estudiado aquí, autometalización y conformación de la superficie del sustrato metálico, no tenemos conocimiento de que se hubiera observado antes. No tenemos constancia de que esta molécula haya sido depositada en Cu(110).

Al igual que en el anterior, la OctaetilPorfirina tampoco se había estudiado en la superficie Cu(110), aunque sí en otros sistemas en UHV.

Las moléculas fueron adquiridas a un proveedor comercial (Sigma-Aldrich®) y fueron utilizadas sin más purificación que la indicada en cada caso (normalmente > 95 %). Una vez introducidas en el sistema de vacío las moléculas fueron degasificadas antes de la sublimación.

3

Protoporfirina IX en superficies metálicas

Contenido

3.1. Introducción	62
3.2. Metalización directa de H₂PPIX con átomos de Cu del substrato	63
3.2.1. Reacción de coordinación en superficies	63
3.2.2. Evidencias espectroscópicas de la metalización directa	64
3.3. Puente de hidrógeno coordinado intermolecular	74
3.3.1. Definición puente de Hidrógeno	74
3.3.2. Evidencias experimentales en XPS	76
3.3.3. Cálculos CLS para el modelo de puente de H coordinado . . .	82
3.4. Geometría de absorción de H₂PPIX en Cu(110)	90
3.4.1. Adsorción a baja temperatura	90
3.4.2. Auto-organización a temperatura ambiente	94
3.5. Conclusiones	109

3. PROTOPORFIRINA IX EN SUPERFICIES METÁLICAS

3.1. Introducción

En los últimos años los trabajos de caracterización de macromoléculas fotosensibles, como los tetrapirroles, ha estimulado multitud de trabajos por sus múltiples aplicaciones. En este contexto, siguiendo lo introducido en el Capítulo 1, la caracterización físico-química de las interacciones molécula-substrato es necesaria para entender el comportamiento de los nuevos dispositivos. En este capítulo nos centraremos en el estudio de las moléculas de Protoporfirina IX, H2PPIX, sobre superficies metálicas, principalmente sobre cobre.

Nuestra elección de la Protoporfirina IX (H2PPIX) de entre todas las porfirinas ha sido motivada por intereses tanto puramente científicos como tecnológicos. Estas moléculas son estructuralmente simples. En fase gas presentan una geometría plana, lo que facilita estudiar su comportamiento cuando el anillo está en las proximidades de la superficie. Además, la H2PPIX está funcionalizada con dos ácidos propiónicos ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$) (ver estructura en la Tabla 2.1). El radical carboxilo proporciona un sólido anclaje de la molécula a las superficies como el TiO_2 (53, 54), lo que es muy importante para las aplicaciones. Para conseguir buenas eficiencias en las células fotovoltaicas se requiere de fuertes enlaces molécula-superficie ya que una ligadura débil produce una baja inyección de electrones y una rápida recombinación.

Nuestro trabajo en este capítulo está encaminado a la modelización y caracterización de estas interacciones en sustratos bien conocidos en física de superficies para modelizar el comportamiento de estas moléculas en el proceso de absorción y entender los cambios químicos que puedan producirse y después poder comparar con situaciones más aplicadas. Hemos combinado H2PPIX con superficies monocristalinas. Principalmente nos hemos centrado en la superficie de Cu(110), haciendo trabajos comparativos en Cu(100) así como en Au(100).

Hemos identificado tres fenómenos claramente relevantes y que introducen una visión novedosa de la interacción de estas moléculas en las primeras capas de adsorción:

- (I) metalización de las moléculas de H2PPIX cuando están en la superficie de Cu a RT,
- (II) interacción intermolecular a baja temperatura de las moléculas de H2PPIX por medio de lo que hemos denominado enlace de H coordinado, y

3.2 Metalización directa de H2PPIX con átomos de Cu del sustrato

- (III) auto-ensamblado macromolecular con una fuerte interacción con el sustrato metálico.

Estas conclusiones las utilizaremos más adelante para realizar estudios más próximos a la aplicación industrial, como veremos en el Capítulo 6.

Los experimentos en que se basan las observaciones y conclusiones de este capítulo han sido realizados en diferentes sistema de vacío. Las medidas de STM se realizaron en colaboración con el grupo de LASUAM en la facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid. Estas medidas fueron complementadas con experimentos de fotoemisión de electrones y absorción de rayos X en la línea de ALOISA del sincrotrón Elettra en Trieste, Italia, así como en el Nanophysics Lab. en el Centro de Física de Materiales. Los cálculos *ab-initio* se realizaron colaboración con el Donostia Intational Physics Center.

3.2. Metalización directa de H2PPIX con átomos de Cu del sustrato

3.2.1. Reacción de coordinación en superficies

La química de coordinación es la rama de la ciencia relacionada con la síntesis y ligandos orgánicos e inorgánicos con centros metálicos. Las moléculas organometálicas, entre las que se encuentran las porfirinas, son aquellas moléculas orgánicas que tienen un centro activo metálico. La principal ventaja para sus aplicaciones es que las propiedades de los macrociclos de las moléculas se pueden adaptar, bien cambiando los grupos funcionales alrededor de anillo central o variando el átomo metálico en el centro del anillo. Sin embargo, la reactividad del centro metálico puede afectar a la funcionalidad de los dispositivos en los que se empleen estas moléculas. Por ejemplo, durante la manipulación en los procesos de fabricación de dichos dispositivos pueden surgir problemas como pueden ser la rápida oxidación del metal o la pérdida del mismo por la interacción con la superficie (53), como ya se mencionó en la introducción.

Un procedimiento alternativo para la manipulación de estas metalo-moléculas es depositar en una superficie moléculas no metalizadas y provocar la reacción de metalización directamente en la superficie. La incorporación de átomos metálicos a las porfirinas y las ftalocianinas en la superficie (49, 55–64) puede representar una ventaja frente a la sublimación directa de metalo-moléculas (49, 55–64). Al comenzar esta

3. PROTOPORFIRINA IX EN SUPERFICIES METÁLICAS

tesis doctoral, los procesos que se habían descrito en la literatura para la metalización por mediación de la superficie en condiciones de ultra-alto vacío (UHV) implicaban la evaporación de átomos metálicos sobre una superficie mediante técnicas de deposición de vapor en una cantidad estequiométricamente adecuada antes o después de la deposición molecular, normalmente seguida de un calentamiento del sistema sustrato-molécula-átomo metálico (49, 55–64). La viabilidad de la metalización *in situ* de la moléculas libres adsorbidas previamente a la evaporación de los átomos metálicos fue inicialmente demostrado para el Fe (63, 64) y posteriormente extendido a otros metales, como Ce, Zn, Co, o Ni (55–58, 65). Para algunos de ellos, como el Fe y el Co, la reacción también puede producirse a temperatura ambiente, mientras que para otros, como el Zn (58), la reacción siempre requería elevadas temperaturas (por encima de los 500 K).

Una alternativa a este método de preparación sería utilizar directamente los átomos de la superficie. Se han estudiado reacciones de coordinación en superficie con los átomos del sustrato, principalmente en superficies de cobre, para la formación de polímeros (66–68). Para moléculas de porfirinas también se ha estudiado como los átomos de Cu se coordinan a los grupos funcionales periféricos para formar estructuras lineales o bidimensionales (69–71). Sin embargo, aunque sí se había sugerido (72), en ninguno de los trabajos publicados al comienzo de esta tesis se había mostrado la formación de metaloporfirinas directamente con los átomos metálicos de la superficie. En esta sección demostramos que dicho proceso de metalización es posible.

Para ello, hemos utilizado espectroscopía de fotoemisión y absorción de rayos X (XPS, NEXAFS) para investigar los cambios químicos observados en la H2PPIX cuando la molécula está interaccionando directamente con las superficies metálicas. Seguiremos la reacción de coordinación con los átomos del sustrato demostrando que, ya a temperatura ambiente, las moléculas H2PPIX adsorbidas en la superficie de Cu pueden formar Cu-protoporfirina IX en una monocapa fuertemente auto-ensamblada, como se confirma por medio de técnicas de microscopia de efecto túnel (Sección 3.4).

3.2.2. Evidencias espectroscópicas de la metalización directa

Los estudios sobre metalización de las protoporfirinas en superficies, y en general de todos los complejos que incluyen anillos tetrapirrólicos, se apoyan en técnicas espectroscópicas como XPS y NEXAFS, sensibles a los cambios en la composición química.

3.2 Metalización directa de H2PPIX con átomos de Cu del sustrato

Estas técnicas han demostrado que permiten registrar las reacciones químicas que pudieran tener lugar en las superficies cuando moléculas orgánicas son depositadas en ellas junto con una cantidad adecuada de átomos metálicos (49, 56–58, 60, 61).

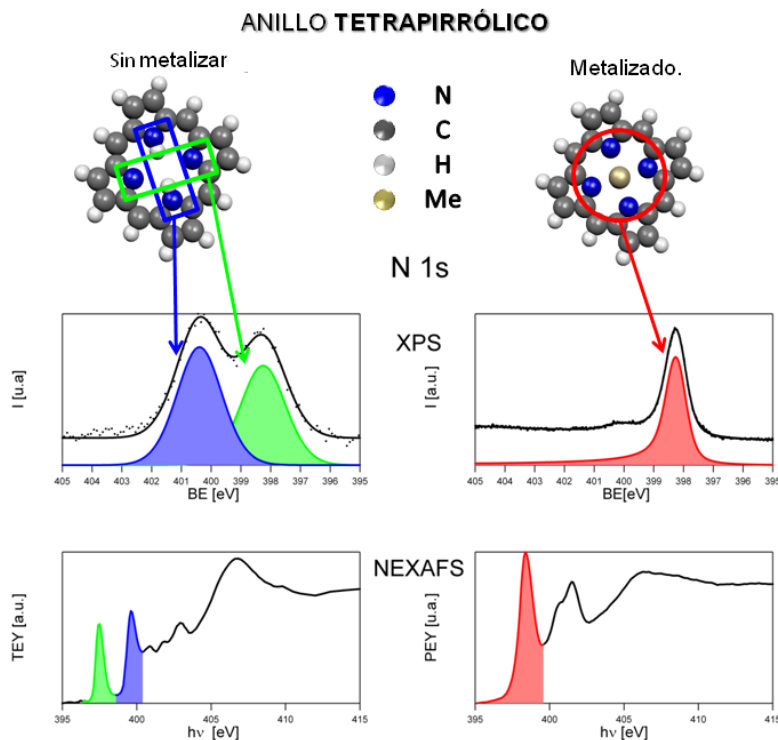


Figura 3.1: Evidencias espectroscópicas de la metalización - En la parte superior se muestran esquemas los anillos tetrapirrólicos metalizado (derecha) y sin metalizar (izquierda). Debajo se muestran los espectros modelo. Estos cambios se relacionan con los espectros de XPS y NEXAFS para los ejemplos sin metalizar (medido para H2PPIX en cinta de C) y metalizado (medido para ZnPPIX evaporado en alto recubrimiento).

En particular, las variaciones del espectro de fotoemisión asociado al nivel interno 1s de los átomos de N proporcionan información directa y fiable sobre el estado de metalización de las moléculas. Para las porfirinas, es bien conocido que las dos componentes observadas en el espectro de la molécula sin metalizar, como muestra la Figura 3.1, corresponden a los dos entornos químicos no equivalentes de los átomos de N, denominados imínico (-N= , 2 átomos, componente verde en la Figura 3.1) y pirrólico (-NH- , 2 átomos, componente azul). Cuando la molécula se metaliza, estas componentes se transforman en una sola que se asocia a los 4 átomos de N formando un enlace coor-

3. PROTOPORFIRINA IX EN SUPERFICIES METÁLICAS

dinado con un átomo metálico (componente roja en la Figura 3.1) y por lo tanto un único entorno químico (49, 56–58, 60, 61).

El espectro de referencia NEXAFS de los anillos de porfirinas sin metalizar (Figura 3.1) presentan dos claras resonancias π^* principales asociadas a las transiciones al LUMO desde átomos de los entornos de N diferentes ($-N=$ y $-NH-$) (identificadas en la Figura 3.1 con los mismo colores que el espectro de fotoemisión, verde para nitrógenos imínicos y azul para pirrólicos). Cuando los anillos están metalizados el espectro presenta una resonancia π^* clara seguida de un hombro a mayores energías de fotón. La resonancia principal, al igual que en el caso anterior, está asociada a la transición de los cuatro N centrales al primer orbital vacío de la molécula.

La Figura 3.2A muestra el espectro de referencia de la molécula de H2PPIX medido a partir de una muestra de polvo, así como la descomposición en los picos que lo forman. La muestra de polvo fue medida depositando el polvo de la molécula sobre una cinta de C. Dado que estas cintas no contienen N, la detección de este elemento solo puede ser asociado con la molécula de porfirina. En concordancia con lo esperado, dado que la molécula en la muestra de polvo no ha sufrido ninguna modificación química, el espectro presenta dos picos. Estos dos entornos químicos los identificamos como la contribución de los átomos de N imínicos en 397.8 eV y la correspondiente a los átomos de N pirrólicos en 399.9 eV (47 % y 53 % de la intensidad total, respectivamente).

La forma de la región N 1s cambia completamente cuando las moléculas son depositadas en un sustrato de cobre. Las Figuras 3.2 B y C muestran el espectro del nivel interno del N 1s para las moléculas de H2PPIX evaporadas sobre dos superficies de cobre a temperatura ambiente: Cu(100), Figuras 3.2 B, y Cu(110), Figuras 3.2 C. Aunque estos espectros fueron medidos tras evaporar las moléculas a baja temperatura y su posterior calentamiento a temperatura ambiente, el mismo resultado ha sido observado evaporando las moléculas directamente a temperatura ambiente. Como puede verse en la figura, en ambos casos la intensidad del pico a mayor energía de ligadura disminuye y el espectro presenta una componente muy intensa a 398.2 eV, ligeramente desplazada con respecto de la posición imínica, que estaba en 397.8 eV. El hecho de que la componente $-NH-$ sea mayor para el Cu(100) puede ser por un efecto del recubrimiento o, porque el tiempo o la temperatura de calentamiento no han sido suficientes.

El hecho de tener solo un pico implica que los cuatro átomos de N tienen que estar en un entorno químico equivalente. Por su posición se podría pensar que los cuatro

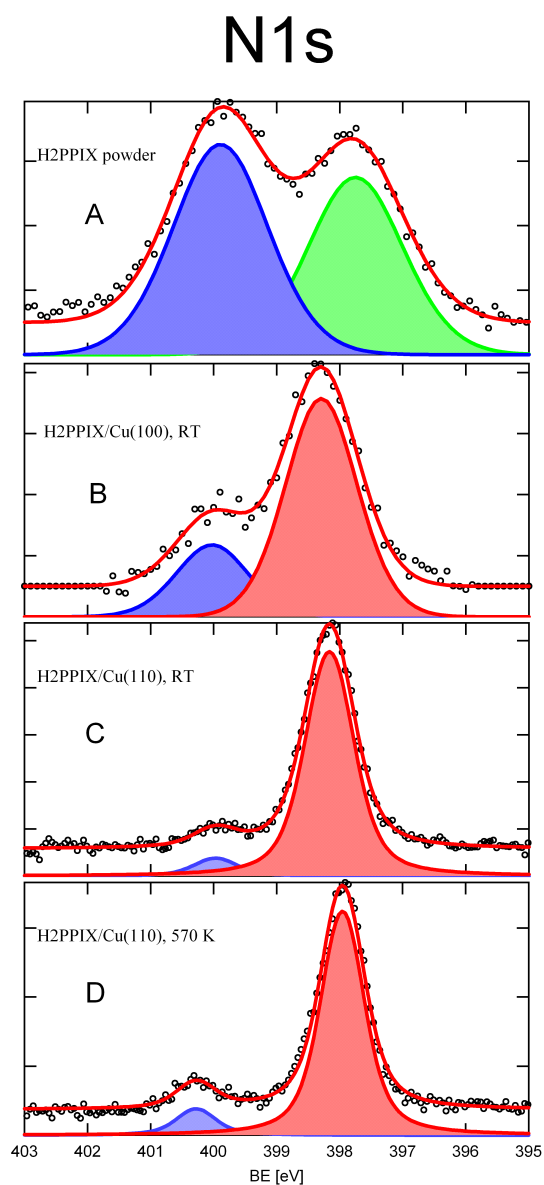


Figura 3.2: XPS-Metalización de H2PPIX en superficies de Cu - Espectros XPS de los niveles internos N 1s de (A) la referencia de las moléculas H2PPIX en una muestra de polvo; (B) moléculas de H2PPIX evaporadas en Cu(100) a 160 K y calentadas a RT; (C) moléculas de H2PPIX en Cu(110) a 200 K y calentadas a RT; (D) moléculas de H2PPIX evaporada en Cu(110) a 200 K y calentada a 573 K durante 3 min.

3. PROTOPORFIRINA IX EN SUPERFICIES METÁLICAS

están en una configuración imínica. Sin embargo no es posible tener una molécula con los cuatro átomos imínicos. Por tanto, como ya adelantamos, el origen de esta nueva forma del espectro puede ser explicado como el resultado de la reacción de metalización de los cuatro átomos de N con un átomo proveniente del sustrato de Cu formando un enlace de coordinación. Además, la posición en energía es congruente con los resultados para la energía del pico de N 1s en otras porfirinas con cobre (73). Comparando con medidas de fotoemisión de otras metalo-porfirinas (60, 74). La energía de ligadura es un poco inferior aunque compatible. Esta discrepancia puede ser debida a dos efectos bien conocidos como son: (i) transferencia de carga desde el sustrato y (ii) un apantallamiento de carga más eficiente del hueco final. En general, en los trabajos previos de metalización en superficies, los sistemas metal-moléculas-superficie se calentaban para producir la reacción de metalización. En este caso parece que la auto-metalización se produce a temperatura ambiente. Para comprobarlo calentamos el sistema a T cercanas, incluso superiores, a las utilizadas para otras metalizaciones en superficies. La Figura 3.2 D muestra un espectro de moléculas adsorbidas en Cu(110) y medidas después de un calentamiento a 573 K. Comparando este espectro con el caso a RT, no hemos observado cambios significativos en la posición o en la forma de la región asociada al nivel interno tras un calentamiento por encima de la RT. Esto viene a confirmar que el cambio químico ha tenido lugar completamente a RT.

Con el objetivo de comprobar si esta cualidad de la metalización con la superficie era extensible a otras porfirinas planas, las cuales también tendrían una interacción intensa por medio del anillo con la superficie, realizamos unos experimentos con la OctaetilPorfirina (H2OEP). Como se muestra en la Sección 2.4.3 esta molécula se compone principalmente del anillo tetrapirrólico y 8 grupos etilo como ligandos externos. En la Figura 3.3 se muestran los espectros de N 1s de H2OEP evaporados sobre Cu(110). En el primer experimento, evaporación a baja temperatura de una cantidad menor a una capa y luego calentamiento a RT (siguiendo el procedimiento hecho para H2PPIX), el análisis de la región de N 1s (panel A) nos desvela que a LT hay dos contribuciones en las posiciones esperadas. Un hecho que es llamativo es la mayor contribución que aparece para la posición de los átomos de N pirrólicos. Esto lo hemos achacado a interacciones intermoleculares y lo tratamos en profundidad en la Sección 3.3.

Si nos fijamos en como ha variado el espectro tras el calentamiento a 320 K (panel B) vemos que, al igual que lo explicado anteriormente para la H2PPIX, la componente

3.2 Metalización directa de H2PPIX con átomos de Cu del sustrato

a menores energías de ligadura aumenta en intensidad y su posición se desplaza ligeramente a mayores energías. Para el caso de evaporación a RT (panel C), vemos que la contribución a bajas energías ya es más intensa y está situada en la posición que identificamos como moléculas metalizadas. Un calentamiento a mayores temperaturas, 420 K, completa la metalización como se aprecia en el panel D.

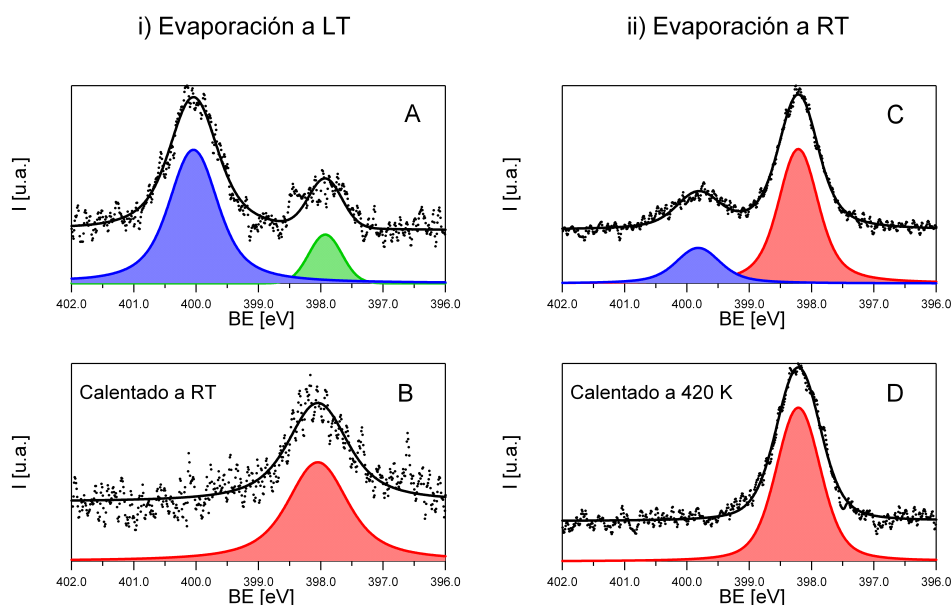


Figura 3.3: XPS-Metalización de H2OEP en superficies de Cu - Espectros de la región N 1s para dos experimentos de evaporaciones en Cu(110) de bajo recubrimiento de H2OEP: i) evaporación con el sustrato a ~ 230 K (A) y posterior calentamiento a ~ 320 K (B); ii) evaporación con la superficie a RT (C) y posterior calentamientos a ~ 420 K (D).

Además de nuestros trabajos muy recientemente han aparecido trabajos que extienden este proceso de auto-metalización con la superficie a otras moléculas. Diller *et al.* (75) han observado que la TetrafenilPorfirina (H2TPP) en la superficie Cu(111) se metaliza tras un calentamiento a 420 K. Este resultado ha sido confirmado por Xiao *et al.* (76) que además revela una deformación mediante medidas de STM de estas moléculas tridimensionales que podría ser el origen de esa barrera energética para la auto-metalización.

Para mostrar el porqué no se han encontrado efectos de la auto-metalización en los experimentos realizados antes para la metalización en la superficie presentamos los espectros de la Figura 3.4. En la figura se muestran los espectros de N 1s para un experimento en el cual evaporamos H2PPIX en la superficie Au(100) a muy baja

3. PROTOPORFIRINA IX EN SUPERFICIES METÁLICAS

temperatura (100 K) y después los dejamos evolucionar a RT. Se ve claramente que la relación entre las dos contribuciones se mantiene tras el incremento de temperatura, por lo tanto, podemos afirmar que no tiene lugar ninguna reacción de metalización a RT. A igual que hemos mencionado en el caso de H2OEP en Cu(110) la mayor intensidad en la contribución a mayor energía la trataremos en la Sección 3.3. En los trabajos previos de metalización, las superficies solían ser Au o Ag y, como se acaba de mostrar, no se produce auto-metalización con átomos del sustrato. Por tanto, es un efecto de la superficie de Cu.

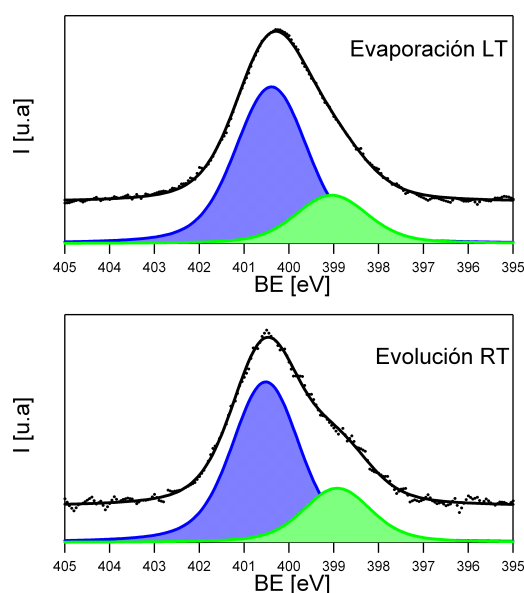


Figura 3.4: XPS - No Metalización en superficies de Au - Espectros de la región N 1s (medido con Al K α no monocromático) que muestran la evaporación de H2PPIX en Au(100) a baja temperatura ~ 100 K (panel superior) y su evolución a RT (panel inferior).

Para enfatizar la influencia de la superficie en la estructura electrónica de la molécula en el proceso de metalización mostramos los espectros de NEXAFS del borde de absorción del nivel interno N 1s. La Figura 3.5 muestra el espectro NEXAFS de la evolución a RT de una evaporación de H2PPIX en Cu(110) a 200 K (espectro rojo), comparada con el espectro de la molécula ya metalizada como es la molécula de ZnPPIX evaporada sobre una superficie de Cu(110) a RT (espectro azul). En la figura se presentan ambas junto con las referencias tanto para la molécula sin metalizar (H2PPIX) como para la molécula metalizada (ZnPPIX), ambas medidas en una muestra de polvo adherida a

3.2 Metalización directa de H2PPIX con átomos de Cu del sustrato

cinta de C (Figura 3.5).

Además de la información estructural, los espectros de los NEXAFS muestran también los cambios en el entorno químico de los átomos de N pues las modificaciones en los niveles de los orbitales moleculares asociados a esos cambios se reflejan en los espectros. Estos espectros los hemos analizado en base a los trabajos llevados a cabo por Polzonetti *et al.* (77) para porfirinas metalizadas y sin metalizar. En particular, nos hemos servido de su análisis para el Porfina (el anillo tetrapirrólico sin ligandos exteriores) y la Zn-Porfina (el anillo tetrapirrólico metalizado) para identificar las distintas contribuciones de nuestros espectros. El espectro de referencia H2PPIX (curva granate Figura 3.5) presenta dos resonancias π^* principales (A y B) en las proximidades de las energías de fotón 397.5 eV y 399.6 eV. Estos son asignados a transiciones provenientes de los átomos de N en posiciones imínicas ($-N=$) y pirrólica ($-NH-$), respectivamente. Al igual que en la referencia, los picos C y D los asociamos a resonancias π^* a niveles vacíos superiores mientras que E y F son resonancias tipo σ^* asociadas los enlaces N-C y C-C, respectivamente. Cuando la molécula se metaliza vemos que el espectro de la ZnPPIX en polvo presenta claras variaciones (curva azul oscuro Figura 3.5). En lugar de las dos resonancias π^* principales A y B ahora aparece una sola resonancia A' para la energía de fotón 398.2 eV. Además C y D también parecen haber pasado a ser una sola contribución, la C' que aparecería ahora en 400.5 eV. Para en caso del pico E' en esta misma curva no se ha llegado a una conclusión definitiva sobre su origen. Se barajan dos opciones: que la metalización de la molécula provoque la aparición de un nuevo nivel π^* o que la redistribución de la carga haga que la resonancia $\sigma^*(N-C)$ sufra un corrimiento de -1.4 eV.

Si ahora nos fijamos en el espectro para la ZnPPIX a recubrimientos menores que una capa en Cu(110) (curvas azul en la Figura 3.5) podemos analizar los efectos de la superficie en la estructura electrónica. El espectro de la molécula ZnPPIX presenta un corrimiento de la resonancia principal, A', de 0.3 eV. La otra estructura que encontramos en 400.6 eV la hemos nombrado como C'+E' dado que aparece en una posición muy próxima a la de la referencia en polvo pero mucho más ancha. Este ensanchamiento creemos que se debe a la superposición debido a un corrimiento con el pico E' de la referencia. La ausencia de una contribución F asociada a los $\sigma^*(C-C)$ es fácilmente explicable por el hecho de que las medidas de las moléculas en la superficie Cu(110) fueron tomadas con la polarización de la luz incidente normal a la superficie haciendo

3. PROTOPORFIRINA IX EN SUPERFICIES METÁLICAS

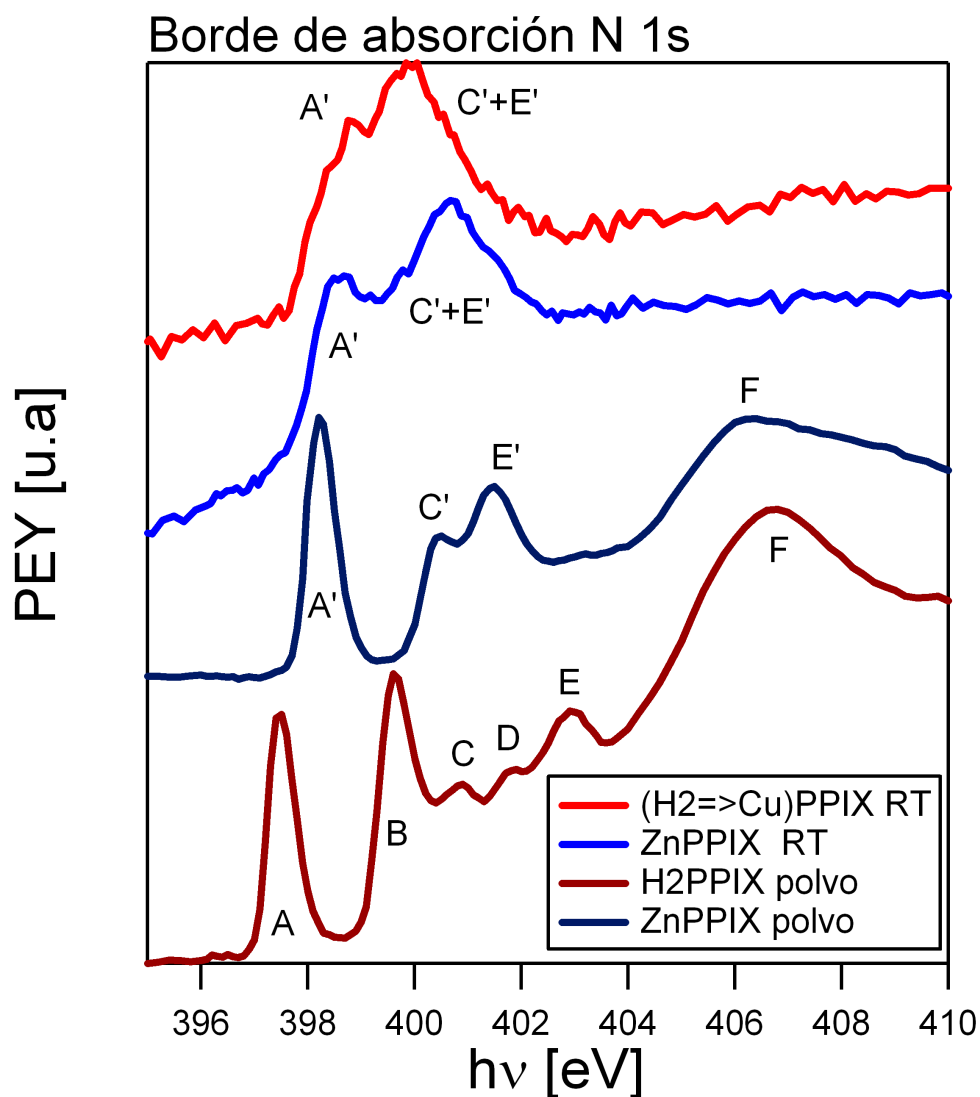


Figura 3.5: NEXAFS-Metalización en superficies de Cu - Espectros en el borde a absorción del nivel 1s del N para un recubrimiento menor de una capa de ZnPPIX en Cu(110) a RT (curva azul), para un recubrimiento menor de una capa en Cu(110) evaporado a 200 K y dejado evolucionar a RT (curva roja) y para las referencias de H2PPIX y ZNPPIX medidas a partir de una capa de polvo adherida a cinta de C (curva granate y azul oscura, respectivamente).

3.2 Metalización directa de H2PPIX con átomos de Cu del sustrato

indetectables estas estructuras. Esto nos podría indicar que el pico E' si podría ser debido a un nuevo nivel por la metalización, aunque nada podría afirmarse de forma definitiva sin un análisis detallado de las posibles deformaciones estructurales de la molécula por la interacción con el sustrato.

Por último, ya solo nos queda comparar el espectro de la molécula de H2PPIX en al superficie de Cu(110) (curvas roja en la Figura 3.5) con la referencias anteriormente descritas. Claramente el espectro no presenta dos picos como sería de esperar para la molécula sin metalizar (espectro granate) a pesar de los efectos de transferencia de carga de la superficie. Lo que encontramos es una similitud bastante buena con las moléculas metalizadas, ZnPPIX, en la superficie de Cu(110). Aparece tanto el pico A' (398.8 eV) como en C'+E' (399.8 eV). La pequeña discrepancia la podemos achacar a la naturaleza distinta del átomo metálico. Esto nos hace concluir que la molécula que estamos registrando es la CuPPIX y que la metalización con los átomos del sustrato ha tenido lugar.

Para concluir, apuntar que hemos observado que este proceso de auto-metalización comienza incluso a menor temperaturas menores de RT. Cuando se realiza la evaporación con el sustrato mantenido a temperatura a 263 K (ver Figura 3.6), la región N 1s muestra dos componentes: una centrada en 398.2 eV y una segunda en torno a 400 eV. La contribución con menor energía de ligadura, está relacionada con átomos metalizados más que con grupos imínicos. La segunda componente se puede ver a 399.9 eV y, por su energía, puede ser atribuida a los N pirrólicos. Esta doble asignación de componentes sugiere una situación intermedia, con la coexistencia de moléculas metalizadas y moléculas sin metalizar. Evidencias similares fueron descritas para la metalización de la tetrafenilporfirina (H2TPP) en Ag(111) por medio de la evaporación de Zn (49, 58) donde, a RT, mostraron la coexistencia de tres especies: (i) la molécula sin metalizar, (ii) la metalo-porfirina y (iii) una especie intermedia donde el átomo de Zn estaba coordinado aunque los enlaces N-H aun estaban presentes. Sin embargo, en este caso, una descomposición tan sencilla del espectro como la mostrada en la Figura 3.6 no es compatible con esta visión. De hecho, en este caso no podemos hablar de la convivencia de moléculas metalizadas y no metalizadas intactas, ya que tenemos un exceso de componente pirrólica con respecto a la imínica para moléculas intactas. Es a esta aparente incongruencia a la que intentaremos dar explicación en la siguiente sección.

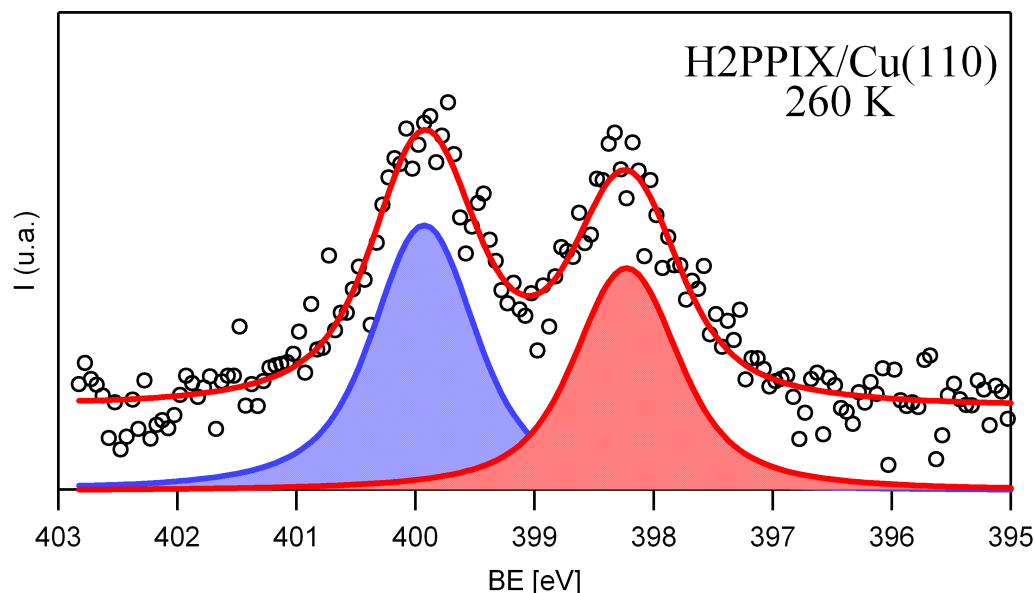


Figura 3.6: XPS-H2PPIX en Cu a LT - Espectro de N 1s de moléculas de H2PPIX evaporadas en Cu(110) a 263 K.

3.3. Puente de hidrógeno coordinado intermolecular

3.3.1. Definición puente de Hidrógeno

El puente de hidrógeno se define como $XH \cdots Y$ (Figura 3.7), donde el átomo de H actúa como puente entre los otros dos átomos, el protón-donor (X) y el protón-aceptor (Y) (78). X e Y pueden ser el mismo elemento o diferente, y dependiendo de su naturaleza, variará la fuerza del enlace de hidrógeno formado. Enlaces del tipo $C-H \cdots F$ son los más débiles, mientras que los más presentes en la naturaleza y más fuertes son los formados entre el O de los grupos carboxilo y el N de la piridina, $N-H \cdots O$ o $C-O-H \cdots N$ (78, 79). Como muestra la Figura 3.7 la fuerza del enlace depende del balance entre tres tipos de interacciones: Van der Waals, Electroestática y covalente.

En la química clásica, se establece que estos enlaces son direccionales con respecto a la línea que forman el donador y el aceptor. Sin embargo, cuando estas moléculas están confinadas a dos dimensiones por adsorción en una superficie, se puede esperar que surjan enlaces intermoleculares inusuales. Ahora, la cuestión es si esto resultará en un nuevo tipo de enlace entre moléculas y, si otros mecanismos de interacción, como un

3.3 Puente de hidrógeno coordinado intermolecular

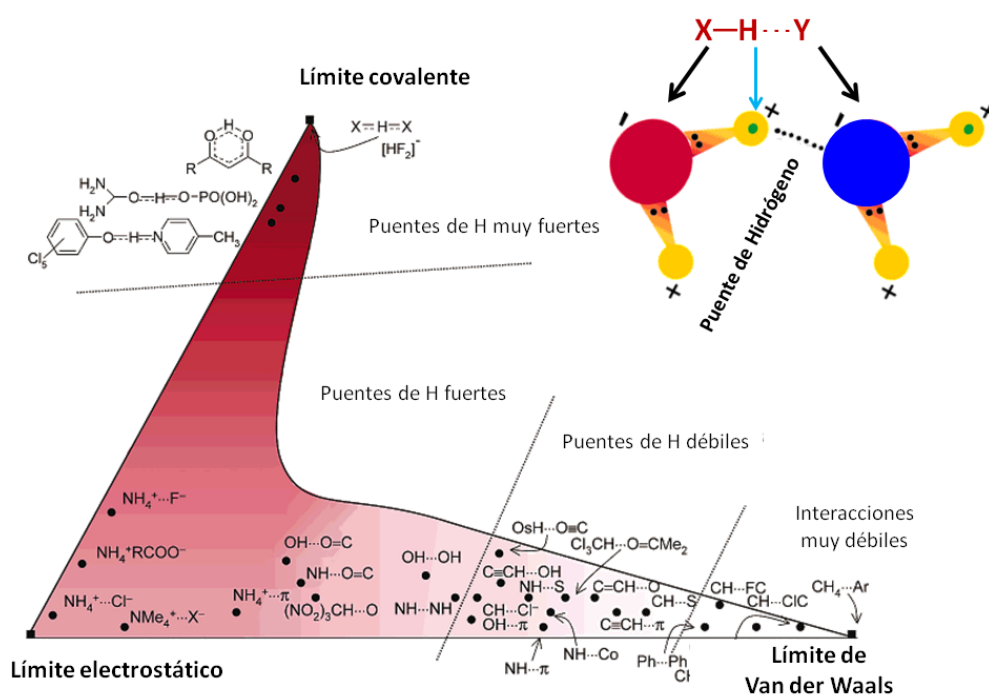


Figura 3.7: Diagrama cualitativo de la intensidad de los puentes de H - La complejidad de esta interacción se hace patente en las tres situaciones extremas que presenta en el amplio rango de energías. El diagrama no es estrictamente cuantitativo pero la escala de colores intenta transmitir la escala de energías. La figura se presenta como una guía cualitativa para el balance de las contribuciones electrostática, van der Waals y covalente en cualquier interacción $\text{X}-\text{H} \cdots \text{A}$. Para interacciones débiles, el carácter covalente es muy pequeño y se puede interpretar como transferencia de carga. Por otro lado, la componente van der Waals se considera que tiene una componente dispersiva y otra repulsiva. Figura adaptada de los trabajos de Desiraju *et al.* (78)

3. PROTOPORFIRINA IX EN SUPERFICIES METÁLICAS

protón compartido por más de dos átomos, podrían entrar en juego.

En la sección anterior se ha mostrado que cuando las moléculas de H2PPIX o H2OEP son sublimadas a baja temperatura sobre las superficies metálicas, los espectros de la región N 1s (medida en XPS) presentan una forma inesperada que sugiere un exceso de átomos de N en forma pirrólica. En este apartado determinamos, por cálculos basados en primeros principios, un tipo de interacción único entre moléculas de H2PPIX la formación de enlaces de puente de hidrógeno coordinados que involucran enlaces covalentes N–H y enlaces intermoleculares $N - H \cdots O - C$.

3.3.2. Evidencias experimentales en XPS

Con el objetivo de entender el origen de la contribución atípica a la componente pirrólica vista en el apartado anterior, en evaporaciones con el sustrato a temperaturas ligeramente por debajo de la temperatura ambiente, estudiamos el comportamiento de las moléculas cuando estas son evaporadas en el sustrato de Cu a baja temperatura. La Figura 3.8a muestra los espectros de alta resolución de la región N 1s después de la evaporación de H2PPIX en Cu(110) con el sustrato a baja temperatura (~ 200 K) para recubrimientos por debajo y por encima de una capa de moléculas. Estos espectros están comparados con la referencia de la molécula en polvo, que veíamos también en la Figura 3.2. Es importante remarcar, antes de continuar, que en este caso es difícil definir el recubrimiento en términos de monocapas. Para poder usar esta definición sería necesario un cierto orden de las moléculas sobre la superficie para poder calcular el número de moléculas por área. Sin embargo, como veremos en el apartado siguiente, cuando las moléculas se absorben en Cu(110) a baja temperatura presentan una absorción desordenada (de esperar ya que al estar a baja temperatura se bloquea la difusión de las moléculas) lo que dificulta la definición en términos de monocapas. El recubrimiento fue estimado utilizando un equivalente de la ley empírica de Beer-Lambert para el espesor efectivo de una capa homogénea, Ecuación 2.13. Asumiendo una geometría donde la molécula yace plana, una capa completamente ordenada tendría una altura de 5 Å. Este es el valor que hemos utilizado para discriminar entre alto y bajo recubrimiento. Para alto recubrimiento, dado que la capa está desordenada, no podemos referirnos a ella en términos de monocapas. El valor estimado para el alto recubrimiento está en el rango 10-12 Å.

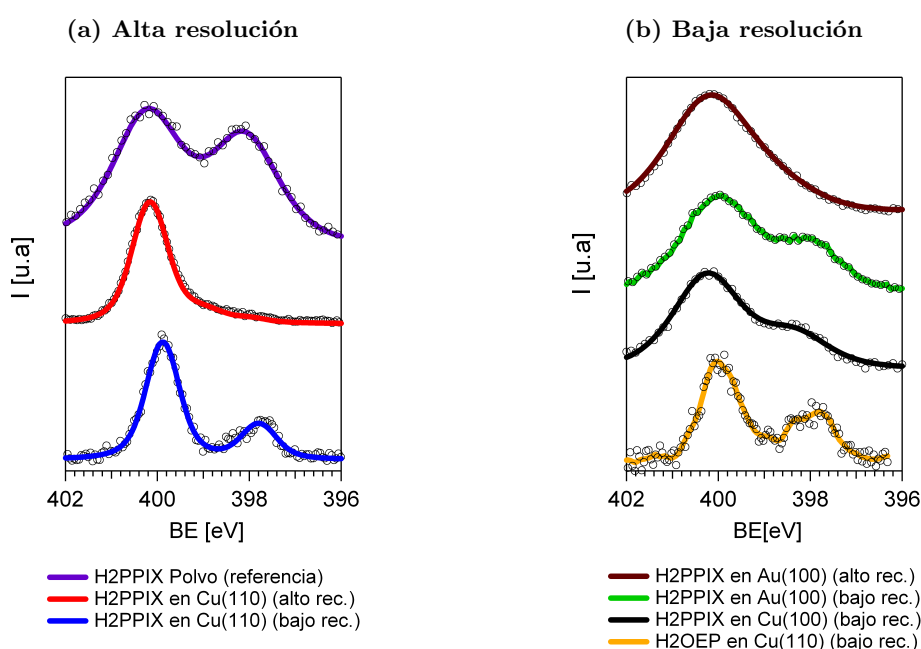


Figura 3.8: Puente de H coordinado-Espectros XPS de N1s baja temperatura
 - Espectros del nivel interno N 1s de distintas moléculas en distintas superficies donde queda patente la existencia de algún fenómeno que cambia el estado químico de los N. a) espectros de alta resolución de H2PPIX evaporado en Cu(110) a LT para bajo (azul) y alto recubrimiento (rojo) comparado con la molécula en polvo (morado). b) espectros medidos con luz no monocromática de H2PPIX sobre Au(100) a alto (granate) y bajo recubrimiento (verde) y sobre Cu(100) (negro), así como H2OEP sobre Cu(110) (amarillo).

3. PROTOPORFIRINA IX EN SUPERFICIES METÁLICAS

Volviendo a la Figura 3.8a, los espectros de las moléculas evaporadas son distintos comparados con el espectro medido para la H2PPIX en polvo (espectro morado). Los espectros de alta resolución muestran un pico intenso en 400.1 eV, la posición asociada con el N pirrólico, mientras la componente imínica (397.9 eV) es muy pequeña para el caso de submonocapa (espectro azul) y casi desaparece completamente para alto recubrimiento (espectro rojo). La energía de la componente a más alta energía nos indica que la mayoría de los átomos de N se encuentran, aparentemente, en una configuración pirrólica.

Como ya se introdujo en la sección anterior, este comportamiento lo hemos observado también para otras moléculas y otras superficies. La Figura 3.8b ilustra este resultado. La resolución de los espectros es más baja que en el caso de H2PPIX sobre Cu(110) ya que estos espectros están medidos sin usar luz monocromática (usando Al K α). Pero aun así, se observa claramente la tendencia igual que en el caso de Cu(110). Tras la evaporación a baja temperatura de una submonocapa de H2PPIX en Cu (100) (espectro negro) se observa mayor intensidad en la componente pirrólica del espectro de N, comparado con la componente imínica. Exactamente, el mismo comportamiento se observa a bajo recubrimiento para el Au(100) (espectro verde). Para esta superficie también se distingue que la componente asociada a los átomos de nitrógeno -NH- es la componente principal cuando se aumenta el recubrimiento (espectro marrón). Esto indica que el resultado está asociado, de alguna manera a las moléculas y no a la interacción con el sustrato.

El hecho de que se vea lo mismo para distintas superficies y que la componente imínica desaparezca con el incremento del recubrimiento excluye cualquier contribución significativa por parte del sustrato al mecanismo responsable de este efecto.

Cabría pensar que este comportamiento es debido a una incorrecta evaporación de las moléculas (que éstas se rompieran durante la evaporación). Sin embargo, este inusual aumento de la componente pirrólica frente a la imínica también ha sido observada para otras porfirinas, tanto por nosotros como por otros grupos en otras moléculas, como la 2H-octaetilporfirina (H2OEP) en Cu(110) (incluido en Figura 3.8) y Au(111) (80), o como la 2H-tetrafenilporfirina (H2TPP) en Si(111) (49) y en Cu(111) (75) presentan este inesperado aumento.

Para comparar, hicimos un experimento de referencia consistente en disolver H2PPIX en un disolvente orgánico volátil, como el DMSO. La Figura 3.9 muestra la región N

3.3 Puente de hidrógeno coordinado intermolecular

1s de la referencia donde aparecen dos componentes a energías de ligadura 399.9 y 397.8 eV. También en este caso la componente centrada a mayores energías de enlace es más intensa. Podemos concluir, por tanto, que el exceso de N pirrólico tienen lugar también por deposición desde solución, en acuerdo con el mecanismo observado para la evaporación en UHV.

En los trabajos anteriores en los que se emplearon moléculas similares, hemos encontrado distintas interpretaciones posibles al exceso en la contribución de átomos de N en la región correspondiente a la componente pirrólica.. La primera, por motivos cronológicos, la encontramos en los trabajos de Sena *et al.* (81) de H₂TPP en Si(111) pasivado con H. En ella se propone que los átomos de N imínicos se enlazan a los átomos de H de la superficie, formándose con ello moléculas tipo "porfirinogen" (porfirinas con cuatro -NH en el centro del anillo).

La segunda interpretación la dieron Rienzo *et al.* (53) usando la Zn-Protoporfirina IX en rutilo TiO₂. Allí el exceso en la componente pirrólica tras la pérdida del átomo de Zn por medio de la interacción con el sustrato se achaca a que la molécula pasa a la fase zitteriónica, donde los átomos de H de los grupos carboxilo migran al centro del anillo.

La última la encontramos en los trabajos recientes de Diller *et al.* (75) sobre metalización con los átomos de la superficie de Cu(111) de la molécula Tetra-fenil-Porfirina (H₂TPP). En este trabajo ante el hallazgo del exceso en los átomos pirrólicos argumentaron que podría tratarse de un efecto de difracción de los fotoelectrones debido a la fuerte deformación sufrida por la molécula al ser adsorbida sobre el Cu(111).

Empezando por el final, en el caso de posibles efectos de difracción de los fotoelectrones entendemos que debería existir una estructura ordenada a nivel supramolecular. La moléculas H₂PPIX en Cu(111) presenta capas ordenadas con los anillos tetrapirrólicos paralelos a la superficie. Sin embargo, nosotros no la hemos observado para el caso de la H₂PPIX en Cu(110) cuando incrementamos el recubrimiento. Como se va a discutir más adelante los anillos en la H₂PPIX no presentan una orientación preferente con respecto al sustrato.

Dado que nuestras moléculas H₂PPIX son muy similares a las ZnPPIX, consideramos la posibilidad de que el exceso en la contribución pirrólica pudiera originarse por encontrarse las moléculas en fase zitteriónica. Como la migración de átomos de H desde los grupo carboxilo implica un cambio en el estado químico de los átomos de O, esto

3. PROTOPORFIRINA IX EN SUPERFICIES METÁLICAS

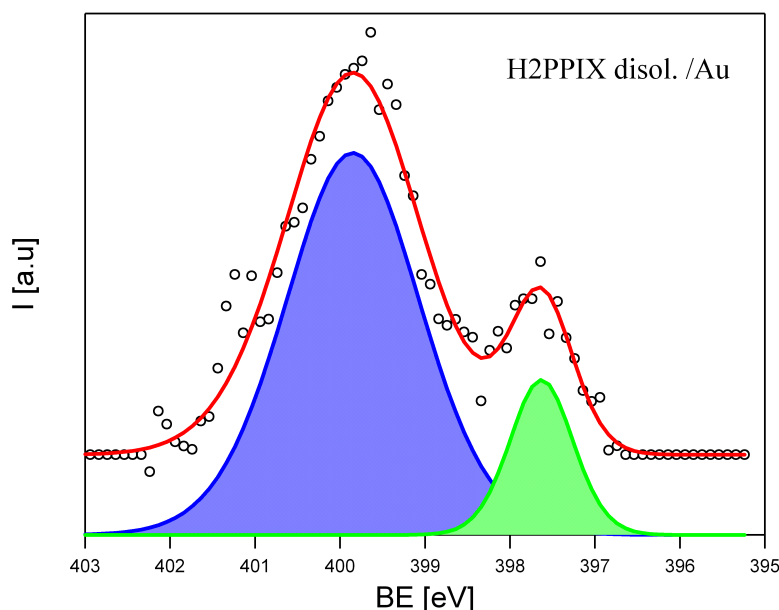


Figura 3.9: XPS-Nivel interno N 1s de H2PPIX en disolución - Medida de la referencia de la molécula dejando secar una disolución de las moléculas de H2PPIX en DMSO sobre un sustrato de Au policristalino.

puede ser comprobado midiendo los espectros de XPS la región O 1s de la molécula después de la evaporación. La Figura 3.10 muestra dichos espectros medidos tras las evaporaciones de H2PPIX en las superficies de Cu en ambas orientaciones, Cu(110) y Cu (100), a baja temperatura. Ambos espectros pueden ajustarse con tres componentes centradas en las energías 532.9 eV, 531.8 eV y 530.9 eV. Las componentes 532.9 eV y 531.8 eV corresponden a las dos posiciones no equivalente de los átomos de O en el ácido carboxílico, C=O y C-OH, respectivamente. La otra componente a 530.9 eV corresponde a los átomos de O en el ácido carboxílico desprotonado ($-\text{COO}^-$) (82–84). Entonces, aunque sí hay una desprotonación parcial de los ácidos carboxílico a baja temperatura, su cantidad no es suficiente para justificar la componente del N 1s a 400 eV en la Figura 3.8. En principio, para conseguir el que prácticamente todos los átomos de N estuvieran enlazados a átomos de H provenientes de los grupos carboxilo de la misma molécula, sería necesario que prácticamente todos los carboxilos estuvieran desprotonados (ya que hay dos carboxilos y dos N imínicos por molécula). La desprotonación total se produce a RT, como se ve en la Figura 3.10 c y d, pero no a LT. Por tanto, dado que las medidas de fotoemisión del nivel interno del O 1s descartan que

3.3 Puente de hidrógeno coordinado intermolecular

todos los grupos carboxilo estén desprotonados, no podemos proponer la formación de una fase zwitteriónica como única justificación al exceso de N pirrólicos. Por lo tanto, otra debería ser la fuente extra de átomos de H.

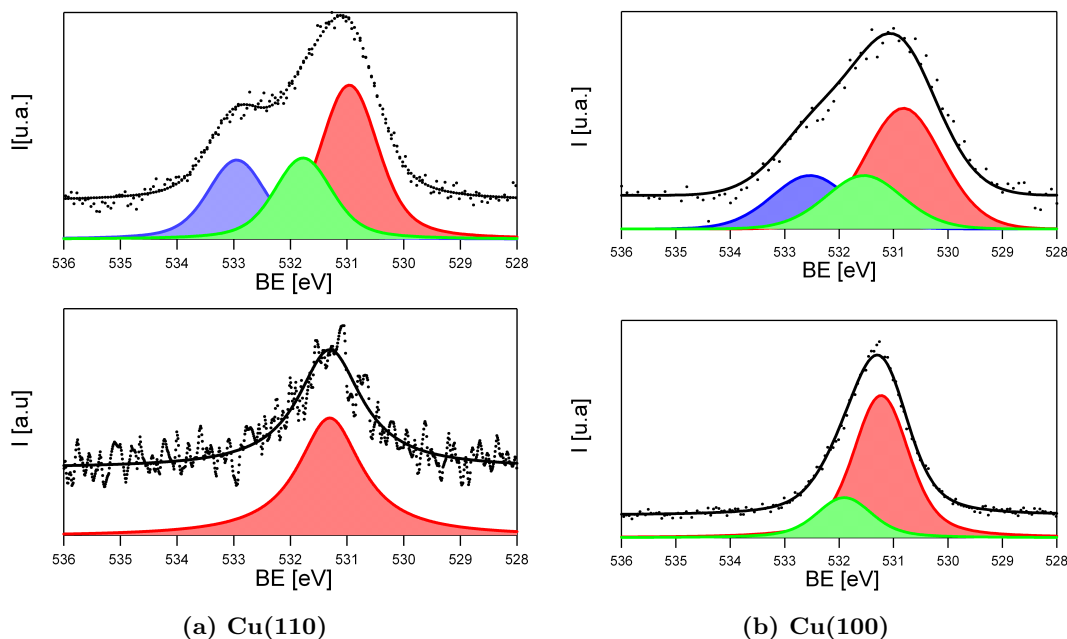


Figura 3.10: XPS-Nivel interno O 1s de H2PPIX en Cu - Moléculas de H2PPIX evaporadas en (a) Cu(110) a 200 K y calentada a 370 K (arriba y abajo respectivamente) y (b) Cu(100) a 160 K y calentada a RT (arriba y abajo respectivamente).

Una explicación alternativa sería la formación de interacciones tipo puente de H entre los átomos de H de los grupos periféricos, grupos carboxilos, vinilos o etilos y los átomos de N imínicos del anillo tetrapirrólico de una molécula adyacente. En principio, se asume que los enlaces por puentes de H no afectan de una manera importante a la posición de los core levels y, por tanto, este tipo de interacción no supondría un corrimiento de la contribución imínica de casi 2 eV, como la observada experimentalmente. Aunque esto es cierto en la gran mayoría de los casos, para las interacciones entre O de ácidos carboxílico y N imínicos O'Shea *et al.* (85, 86) demostraron que los corrimientos podían ser mayores de 1 eV.

Para el ácido isonicotínico (donde cada molécula contiene un único átomo de N imínico y un grupo ácido), O'Shea *et al.* identificaron, por medio de medidas de XPS, un corrimiento del nivel interno asociado al N imínico de 1.7 eV hacia mayores energías

3. PROTOPORFIRINA IX EN SUPERFICIES METÁLICAS

de enlace (85). Éste lo asociaron con la formación de un puente de H entre el ácido carboxílico de una molécula y el átomo de N del anillo piridínico de una molécula vecina. Este corrimiento en la energía de ligadura del átomo de N es aún mayor, 1.9 eV, para el caso del ácido picolínico que presenta la misma fórmula química que el nicotínico pero distinta posición del átomo de N en la molécula (86). Este ensamblaje cabeza-cola por medio de puentes de H no da como resultado una desprotonación de los ácidos carboxílico. Estudios de cristalografía de rayos X, en cadenas largas de moléculas de ácido isonicotínico sólidos, así lo demostraban (85–87)

Este mecanismo se puede aplicar al presente caso, siendo favorecido por la orientación plana de las moléculas, el gran tamaño del agujero en el centro del macrociclo y la flexibilidad de los enlaces de los ácidos propiónicos. Podemos especular que el bajo ritmo de deposición del H₂PPIX favorece la formación de puentes de H como fue sugerido en el crecimiento de capas de ácido isonicotínico y sus isómeros (88). Para estudiar esta posibilidad recurrimos a la realización de cálculos *ab-initio*.

3.3.3. Cálculos CLS para el modelo de puente de H coordinado

Los desplazamientos de los niveles internos (CLS, del inglés 'core level shift') son producidos por cambios en el entorno químico local de cada átomo, así que se puede extraer una información valiosa de la conformación del sistema estudiando los CLS y comparándolos con las medidas de XPS. Con este objetivo hemos utilizado cálculos basados en primeros principios para reproducir el desplazamiento observado en XPS.

Aunque se podría obtener, en principio, los CLS mediante un cálculo de la fotoemisión del estado excitado, esta manera de proceder significaría un esfuerzo computacional muy grande. Sin embargo, incluso cuando la energía de ligadura observada experimentalmente es un efecto multicuerpo, aproximaciones de un solo electrón como la teoría del Funcional de Densidad (DFT) pueden ofrecer predicciones muy precisas y se ha convertido en una poderosa herramienta para calcular CLS (41, 42). En este sentido, se han propuesto diferentes aproximaciones dentro del DFT, tales como el método de 'self-interaction corrected DFT' o el método de potencial efectivo (89–91). Estos cálculos DFT de CLS están principalmente basados en una de las siguientes aproximaciones: la aproximación de estado inicial (43), la aproximación de estado final (44) o el modelo de estado de transición de Slater y Janak (92). En este trabajo nos hemos decantado

3.3 Puente de hidrógeno coordinado intermolecular

por el empleo de un método DFT recientemente implementado en el entorno SIESTA (45, 46). Este método está fundamentado en la aproximación de estado final, que incluye efectos debidos a la redistribución de la carga producida por la ionización de los niveles internos, por tanto, refleja las variaciones en el apantallamiento del hueco generado en el proceso de fotoemisión (44).

Basándonos en las conclusiones de los resultados experimentales sobre la geometría de adsorción de estas moléculas a baja temperatura, que se muestran en Sección 3.4, sabemos que la adsorción de las moléculas no presenta ningún orden y que no está gobernada por el sustrato. Esto nos facilita el cálculo pues ya no necesitamos incluir las interacciones molécula-sustrato para investigar la posible formación de enlaces tipo puente de hidrógeno entre moléculas. La inclusión de las moléculas de H2PPIX completas en el cálculo haría que éste fuera muy costoso en tiempo de cálculo debido a su gran tamaño. Por tanto, la molécula ha sido 'cortada' en fragmentos de tal forma que el entorno químico de los átomos de interés se preserve sin variaciones apreciables. En principio se considera un sistema de dos fragmentos: a) el anillo tetrapirrólico (en Figura 3.11) y b) en grupo carboxilo (en Figura 3.11).

Usando esta aproximación se calculan los CLS para los átomos de N y O en los distintos entornos químicos: de los N imínicos frente a los N pirrólicos y el O carbonilo (C=O) frente al O hidroxilo (C-OH). Los CLS se calculan, básicamente, como diferencia de energías de los niveles internos de los átomos en posiciones y, por tanto, de este cálculo no se extraen valores absolutos de energías de ligadura, sino diferencias de energías de ligaduras entre los distintos átomos. Por ello, es necesario definir para cada especie una referencia. Así las energías para los CLS de los niveles internos N 1s se han calculado tomando como referencia el valor obtenido para uno de los átomos N pirrólicos, etiquetados como N1 en la Figura 3.11a. Para los átomos de O la referencia elegida ha sido el O hidroxílico, O1. Dado que ambas componentes tienen mayores energías de ligadura, los valores de los CLS serán positivos en la Figura 3.11. Esto es inducido por el reordenamiento de la carga entorno al átomo de N/O debido a la formación de los enlaces covalentes con el átomo de H: los enlaces de O y N con el átomo de H hacen el potencial electrostático cerca de los núcleos N y O más atractivo.

Comenzamos haciendo el cálculo DFT de la estructura de equilibrio del sistema modelo formada por los dos fragmentos a) y b) citados antes. Los desplazamientos calculados para N1s y O1s se muestran en los diagramas de barras de la Figura 3.11.

3. PROTOPORFIRINA IX EN SUPERFICIES METÁLICAS

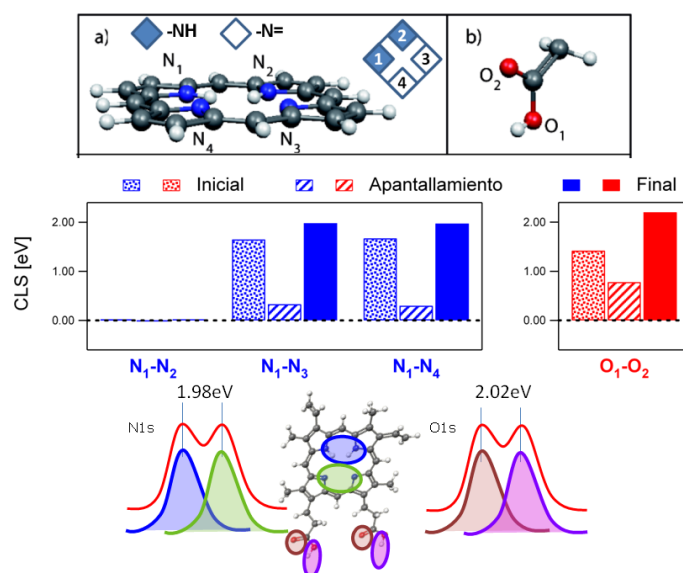


Figura 3.11: DFT- CLS para anillos tetrapirrónico y grupo carboxilo - Panel superior: se muestran los dos elementos que intervienen en el cálculo de CLS, a) anillo tetrapirrónico y b) grupo carboxilo. Panel medio: Diagrama de barras donde se presentan los resultados del CLS para el estado inicial y el final, así como la diferencia entre ambos que es el apantallamiento. Panel inferior: diagrama explicativo de los valores experimentales de los CLS.

3.3 Puente de hidrógeno coordinado intermolecular

Los valores de CLS son la suma de dos contribuciones: el cambio en la energía de ligadura del estado inicial (1.65 (1.42) eV para el N (O)) y la energía de relajación debida al apantallamiento del hueco en el nivel interno (0.33 (0.78) eV para el N(O)). El valor final de CLS para la aproximación de estado final tiene un valor calculado de 1.98 eV para la diferencia entre los átomos de N pirrólico e imínico, y de 2.20 eV para la diferencia entre los átomos de O hidroxilo y carbonilo. Para ambos niveles 1s los espectros teóricos deben presentar dos componentes iguales, como se ilustra en el Figura 3.11.

El CLS experimental del imínico con respecto al pirrólico, 2.1 eV, está en buen acuerdo con el aquí calculado (aprox. 2 eV). Sin embargo, el acuerdo experimento-teoría no es tan bueno para el caso de la comparativa en el oxígeno. El nivel interno O1s obtenido experimentalmente no puede compararse directamente con la teoría debido a que éste se ve muy afectado por el hecho de que las moléculas están en una superficie. La distancia entre las dos componentes de O en los grupos carboxilo disminuye para las moléculas evaporadas en una superficie metálica en comparación con la fase gas (93). Las medidas que se han realizado en moléculas de ácido benzoico en fase gas demuestran que el CLS entre los dos oxígenos no equivalentes es de 2 eV (94), lo que reproduce perfectamente la teoría. Sin embargo, esta misma molécula evaporada sobre Au, o sobre una superficie funcionalizada la diferencia entre los CLS disminuye hasta 1.4 eV. En nuestro experimento, por un lado tenemos que la distancia medida en los espectro entre las dos componentes del grupo carboxilo es de 1.3 eV. Además, incluso a baja temperatura, hay una desprotonación parcial del grupo carboxilo en las superficies de Cu (95) (la desprotonación será completa a temperatura ambiente (95, 96)). La combinación de ambos factores hace cualquier comparación muy difícil. Por lo tanto, solamente el CLS de nivel interno N 1s será comparado con los resultados experimentales.

Una vez hecho esto, para estudiar la posible formación de los puentes de H, se ha probado a acercar ambas unidades a) y b). Es interesante remarcar que aunque se han utilizado varias configuraciones iniciales para la posición del grupo carboxilo con respecto al macrociclo, las configuraciones finales de la geometría son muy similares. Después de la optimización de la geometría, los dos átomos de H en la configuración pirrólica se desplazan hacia el átomo de O hidroxílico, saliéndose del plano del anillo tetrapirrólico, mientras que el átomo de H del grupo COOH se sitúa entre un átomo de

3. PROTOPORFIRINA IX EN SUPERFICIES METÁLICAS

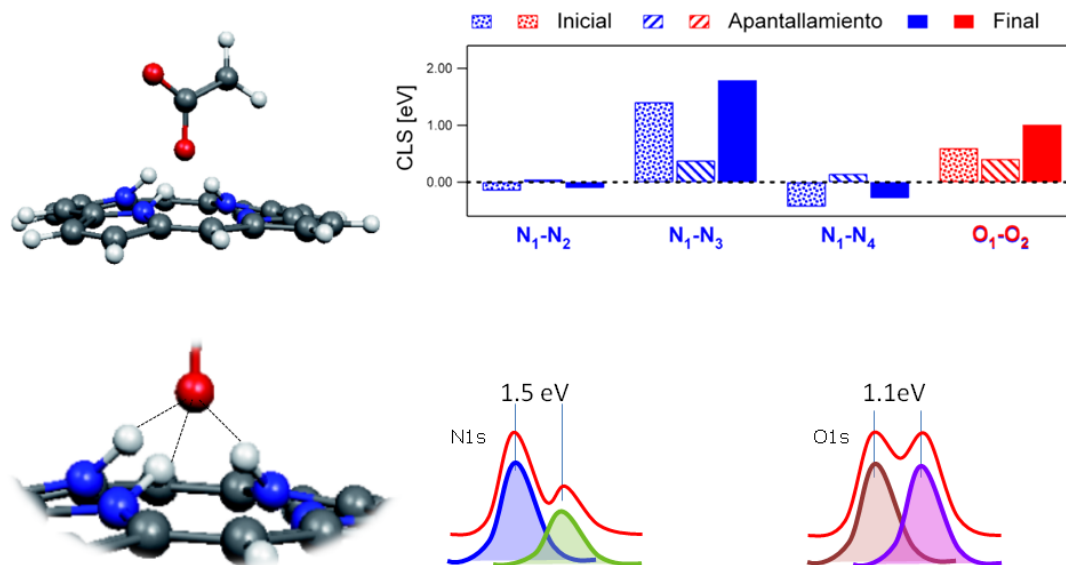


Figura 3.12: DFT- Optimización del sistema anillo tetrapirrólico + grupo carboxilo - Panel izquierdo: resultado gráfico de la optimización. Panel superior derecho: Diagrama de barras que recoge los resultados del cálculo del CLS. Panel inferior derecho: Representación gráfica de los valores experimentales para su comparación.

N imínico y un átomo de O (ver Figura 3.12). Estos cambios estructurales conducen a cambios en la posición de los CLS. Tras las optimizaciones hay tres átomos de H en un entorno químico similar (N₁, N₂, N₄ en la Figura 3.12), los cuales tienen aproximadamente la misma energía de ligadura. Se han calculado pequeñas diferencias para N₁₋₂ y N₁₋₄ debido a las diferencias geométricas, mientras que N₃ permanece inalterado. En cualquier caso, la energía de ligadura de los átomos N₁, N₂ y N₄ se encuentra a energías de ligadura ~ 1.5 eV mayores que la energía correspondiente al átomo imínico (N₃).

En principio, estos resultados podrían ser interpretados como si el átomo de H, originalmente perteneciente al grupo carboxilo, fuera transferido a uno de los átomos de N imínicos del anillo pirrólico, desprotonando el ácido. Sin embargo, otras evidencias apuntan hacia la formación de un puente de hidrógeno N-H \cdots O-C. Primero, las longitudes de enlace resultantes de los cálculos indican la existencia de la interacción. Hemos calculado distancias de ~ 1 Å y ~ 1.5 Å para el N-H y H \cdots O, respectivamente. Estos valores son del orden de las referidas previamente para el puente de hidrógeno encontrado en las hemoproteínas (97). En particular, dado que la distancia N-H es menor que la H-O se puede decir que el enlace en este caso queda definido como N-H \cdots O-C

3.3 Puente de hidrógeno coordinado intermolecular

y no como $N \cdots H-O-C$.

La segunda evidencia es la fuerza de enlace entre H y O en $N-H \cdots O-C$ que es ~ 503 meV, una energía muy fuerte para un puente de hidrógeno (que suelen ser del orden de 100 eV y menores). Esto demuestra que el O aún 'siente' la presencia del H y viceversa. De hecho esta fuerza también afecta a los otros H ya que los tres átomos de H en el macrociclo son atraídos hacia él, moviéndose fuera del plano del macrociclo. Finalmente, el CLS calculado para en nivel interno O 1s también respalda la formación de un puente de hidrógeno coordinado entre el átomo de O y los tres grupos N-H en el macrociclo, oponiéndose a la hipótesis de la desprotonación. En el cálculo se obtiene una diferencia de 1 eV para el hidroxilo con respecto al carbonilo y si el ácido se hubiera desprotonado no deberíamos encontrar ninguna diferencia puesto que los dos átomos de O se volverían equivalentes. Por tanto, que el nivel interno N1s del átomo N_4 se haya desplazado 1.8-1.9 eV hacia mayores energías y que el O 1s aún presente dos componentes demuestra a la formación del puente de hidrógeno.

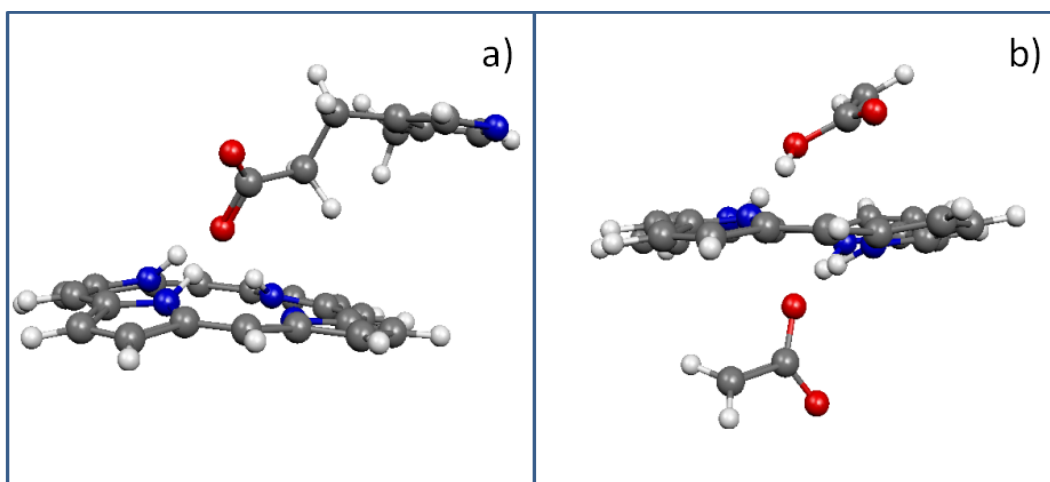


Figura 3.13: DFT - Sistemas alternativos más complejos - Sistemas utilizados para comprobar la validez de nuestra aproximación en la definición de las partes mínimas que intervienen en la interacción: a) un tetrapirrólico junto con un ácido propiónico enlazado a un anillo pirrólico. b) dos grupos carboxilo que se sitúan a ambos lados de un anillo tetrapirrónico.

Queremos remarcar que la validez de estos sistemas fragmentados ha sido comprobada mediante el uso un ácido propiónico enlazado a un anillo pirrólico. Como se muestra en la Figura 3.13a) el hecho de conectar el grupo carboxilo a un pirrol no

3. PROTOPORFIRINA IX EN SUPERFICIES METÁLICAS

cambia significativamente la geometría final encontrada. Hay una ligera diferencia en la distorsión del anillo, pero las distancias y los CLS siguen manteniéndose.

Hasta ahora, los cálculos apuntan hacia la formación de enlaces $\text{N-H} \cdots \text{O-C}$ entre moléculas adyacentes que implican tres de los cuatro N dentro de los macrociclos, lo que implicaría que el espectro de N 1s debería presentar una componente más grande que la otra como se muestra en la Figura 3.12. Sin embargo, experimentalmente vemos que para altos recubrimientos de H2PPIX en Cu(110) los espectros de XPS (ver Figura 3.8) muestran un pico muy intenso en la región de energías de ligadura correspondiente a N-H, sugiriendo que la mayoría de los átomos de N se encuentran en una configuración pirrólica. El modelo de configuración mostrado en la Figura 3.12 no puede explicar esta observación, ya que un N por molécula permanecería como imínico y debería detectarse en XPS, como pasa a bajos recubrimientos donde aún se distingue esa componente. Por esta razón, probamos configuraciones alternativas en las que todos los N tengan un enlace a un átomo de H.

Como primer intento, se estudio el caso en el que dos grupos carboxilo se sitúan en las proximidades del macrociclo por ambos lados. Calculando la estructura de equilibrio (Figura 3.13b)), encontramos que solamente uno de los grupos carboxilo formaba un enlace $\text{N-H} \cdots \text{O-C}$, mientras que el otro permanecía inalterado. Este resultado sugiere que solo la mitad de los ácidos propiónicos toman parte activa en la formación de los enlaces de H, mientras que la otra mitad permanece en forma de COOH y esto no da explicación a la observación de un único pico en los datos para la región N 1s.

Descartada, por tanto, la opción de la proximidad de dos grupos carboxilo, probamos la opción de aproximar un átomo de H libre al anillo para ver si se enlaza al cuarto átomo de N. Estos átomos de H adicionales pueden proceder de varias fuentes. Por un lado, de la desprotonación de los ácidos carboxílicos (98). Es conocido que los grupos carboxilo en contacto con las superficies de Cu pierden el átomo de H, como veíamos en la Figura 3.10, incluso a baja temperatura existe una desprotonación parcial de los grupos COOH. Otra fuente de H puede ser asociada a la disociación de moléculas de H_2 en contacto con la superficie de Cu así como a la pérdida de alguno de los átomos de H por parte de los grupos metilos o vinilos periféricos.

Al hacer el cálculo encontramos que esta configuración es energéticamente muy favorable, tanto que el átomo adicional forma un enlace de H fuerte con una energía

3.3 Puente de hidrógeno coordinado intermolecular

de ligadura calculada de 4.4 eV. Este resultado explicaría la observación de la contribución extra de átomos de N pirrólicos detectada para H2OEP. La estructura de equilibrio resultante se muestra en la Figura 3.14, donde observamos que los cuatro átomos de N están covalentemente unidos a átomos de H y que todos los grupos N–H están apuntando fuera del plano del macrociclo hacia el grupo carboxilo. Consecuentemente, los electrones del nivel 1s de los cuatro átomos de N tienen aproximadamente la misma energía de ligadura, dentro de un rango de 0.1 eV (diagrama de barras de la Figura 3.14), con lo que el espectro de N 1s solo tendría un pico.

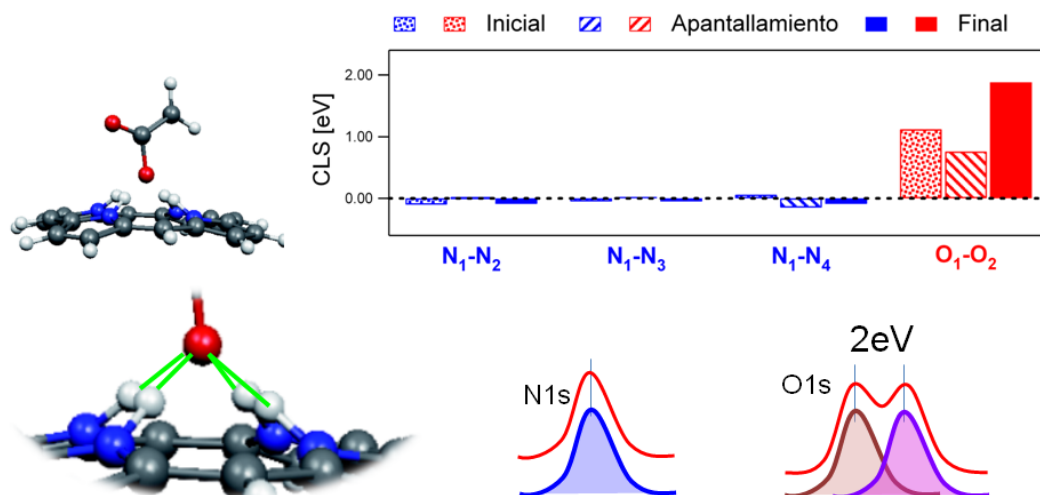


Figura 3.14: DFT - Sistema final con el puente de H coordinado - En esta figura se presentan los resultados de la optimización de un grupo carboxilo y un anillo tetrapirrólico con un átomo de H adicional en el centro. Panel izquierdo: resultado gráfico de la optimización. Panel superior derecho: Diagrama de barras que recoge los resultados del cálculo del CLS. Panel inferior derecho: Representación gráfica de los valores experimentales para su comparación.

Los CLS calculados para el O1s dan un valor de 1.88 eV, indicando que hay todavía dos átomos de O no equivalentes. El átomo de H, originalmente unido al O mediante un enlace covalente, no es simplemente transferido a N_4 (94) sino que se forma un puente de hidrógeno $N-H \cdots O-C$. Si la desprotonación hubiera tenido lugar ambos átomos de O se habrían convertido en equivalentes, siendo COO^- , y el CLS calculado despreciable.

Es importante mencionar que los cuatro átomos de N se comportan de forma similar y que los cuatro átomos de H participan en un enlace y esto hace que se forme un tipo de puente de H muy especial. Un enlace por puente de H que podríamos denominar

3. PROTOPORFIRINA IX EN SUPERFICIES METÁLICAS

como de coordinación o cooperativo, con el átomo de O sobre ellos. El nuevo enlace es bastante fuerte (1.3 eV), y produce la distorsión geométrica de los cuatro grupos N-H, que se inclinan $\sim 30^\circ$ con respecto al plano del macrociclo. Como se introdujo al principio de este apartado, un trabajo reciente de Diller *et al.* mostraban que H2PTP en Cu(111) también presentaba un extraño aumento de la componente pirrólica frente a la imínica. En este trabajo los autores interpretaban dicho resultado como una consecuencia de la fuerte deformación de las moléculas H2TPP en una monocapa sobre Cu (111) debido a la interacción con la superficie (75). En nuestra explicación, es la formación del enlace de H coordinado, incluyendo la transferencia del átomo de H y la compartición, entre moléculas adyacentes, lo que produce la distorsión.

Por lo tanto, se ha encontrado que un enlace intermolecular tipo puente de hidrógeno coordinado $\text{N-H} \cdots \text{O-C}$ es el responsable del ordenamiento de las moléculas, más específicamente, mostramos que:

- i) uno de los grupos carboxilo de la molécula comparte su átomo de H con uno de los átomos imínicos del anillo tetrapirrólico de otra molécula adyacente,
- ii) un átomo de H adicional forma un enlace covalente con el otro N imínico.
- iii) En la configuración final hay un enlace de puente de hidrógeno coordinado que involucra cuatro átomos de N, cuatro átomos de H y un átomo de O.

3.4. Geometría de absorción de H₂PPIX en Cu(110)

Hasta aquí hemos estado viendo los cambios químicos que las moléculas de H2PPIX sufren al interaccionar con las superficies de Cu. En este apartado investigamos su geometría de absorción y su auto-ensamblado en Cu(110). Mostramos de manera conjunta los resultados de STM y los de absorción de rayos X (NEXAFS), para esclarecer la forma de enlazarse con la superficie y el modo de ordenarse motivados por los enlaces. Estudiamos el papel desempeñado por el grupo carboxilo y como su presencia afecta la organización de las moléculas.

3.4.1. Adsorción a baja temperatura

Las imágenes de STM mostradas en la Figura 3.15 muestran el aspecto de la superficie de Cu(110) sobre la que se han evaporado moléculas de H2PPIX a dos recubri-

3.4 Geometría de absorción de H₂PPIX en Cu(110)

miento, uno por debajo (izquierda) y otro por encima (derecha) de una capa completa de moléculas. Las imágenes revelan que cuando una evaporación tiene lugar sobre una superficie a temperaturas en torno a 170 K las moléculas se distribuyen aleatoriamente sin formar estructuras ordenadas. Parece que a bajo recubrimiento hay una cierta acu-

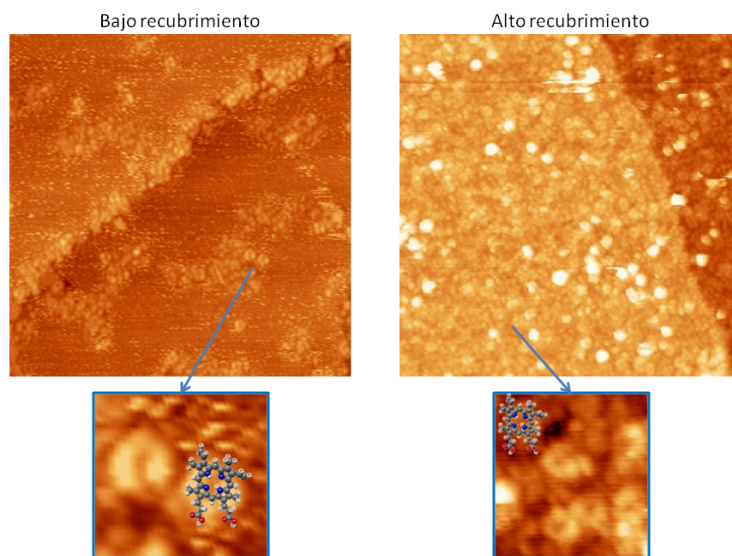


Figura 3.15: STM- Evaporación de H₂PPIX en Cu(110) a LT - Imágenes de STM ($50 \times 50 \text{ nm}^2$) de la superficie Cu(110) tras la evaporación de H₂PPIX a bajo (izquierda) y alto recubrimiento (derecha). [$I_{\text{túnel}} = 0.7 - 0.4nA$, $V_{\text{túnel}} = -2.0V$]

mulación de moléculas en los escalones, pero también existen moléculas aisladas en el centro de las terrazas. A alto recubrimiento las moléculas presentan una absorción totalmente desordenada en algunos casos. Las moléculas se ven como estructuras anulares brillantes.

En la Figura 3.15 se muestran dos ampliaciones con el modelo de bolas superpuesto a la imagen de la molécula. A bajo recubrimiento se ven claramente estructuras anulares, lo que, en principio, podría indicar que los anillos están orientados prácticamente paralelos a la superficie. Cuando el recubrimiento se aumenta, aunque se siguen distinguiendo estos anillos, hay muchas otras estructuras más difíciles de interpretar y que, en principio, podríamos asociar con moléculas que no están planas sobre la superficie. Hemos realizado experimentos complementarios utilizando absorción de rayos X (NEXAFS, Figura 3.16) reforzando las observaciones de STM.

3. PROTOPORFIRINA IX EN SUPERFICIES METÁLICAS

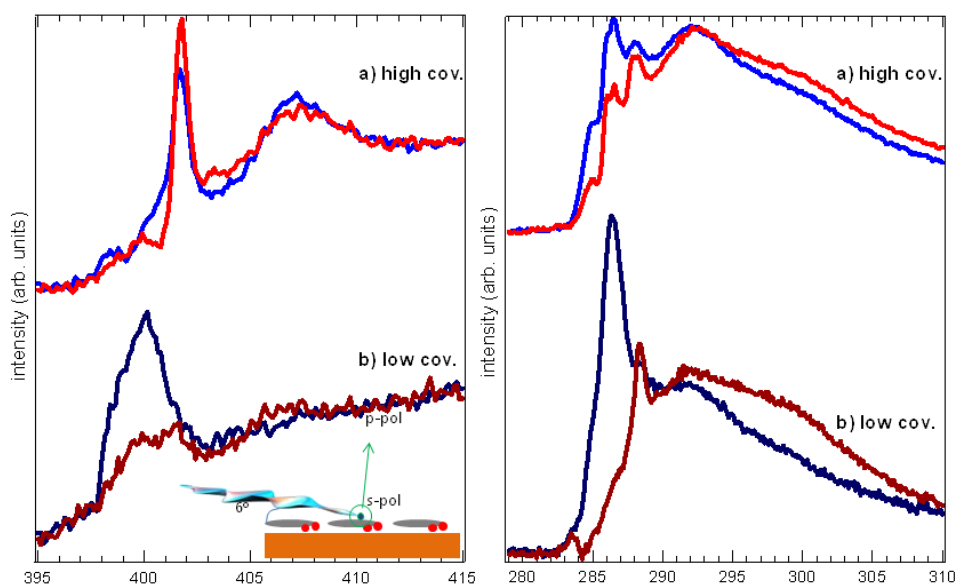


Figura 3.16: NEXAFS - Comparativa de evaporación a bajo y alto recubrimiento de la H2PPIX en Cu(110) - Medidas en modo PEY de NEXAFS para los bordes de absorción N 1s (panel de la izquierda) y C 1s (panel de la derecha) de la H2PPIX depositada en Cu(110) a LT para alto y bajo recubrimiento. Los espectros de color rojo, tanto brillante como oscuro, corresponden a medidas en polarización *s* mientras que las azules corresponden a polarización *p*.

3.4 Geometría de absorción de H₂PPIX en Cu(110)

La Figura 3.16 muestra el espectro de NEXAFS de los bordes de absorción de N1s y C1s medidos para la molécula H₂PPIX depositada a LT sobre Cu(110) para alto y bajo recubrimiento. Las medidas se realizaron a dos valores distintos del ángulo entre la normal a la superficie y la dirección de la polarización lineal (polarización s con $\theta = 0^\circ$ y polarización p con $\theta = 90^\circ$) para obtener información sobre la orientación molecular (en las porfirinas la resonancia π^* se hace máxima si el vector que indica la polarización de la luz es perpendicular al plano del macrociclo). Lo primero que llama la atención es que la forma de los espectros de absorción de N 1s no se parecen en nada a la referencia de la molécula vacía, que se discutió en la Figura 3.1. Uno podría pensar que, a bajo recubrimiento, pudiera existir un ensanchamiento de las contribuciones debido a la interacción con la superficie, pero a alto recubrimiento claramente el espectro muestra una intensa resonancia en torno a 402 eV que no se corresponde con ninguna de las resonancias que podríamos asociar a las moléculas vacías.

Los espectros N1s de alto recubrimiento son muy similares a los medidos por Diller et al. para la monocapa de H₂TP en Cu(111) (75). En ese caso los autores asociaban los grandes cambios en la forma de la línea espectral, y la resonancia entorno a 402 eV, con la idea de que el LUMO de los átomos imínicos están ocupados por una transferencia de carga. Sugieren la formación de enlaces de coordinación entre los átomos de N y los átomos de la superficie. Sin embargo, para la H₂PPIX la resonancia π^* a 402 eV no se observa a bajo recubrimiento y sí a alto recubrimiento. En este caso la transferencia de carga viene, como acabamos de discutir, de la formación de un fuerte enlace coordinado de H.

En el régimen de bajo recubrimiento hay una disminución de los estados π^* para la polarización s en el espectro del borde de absorción K para el N, indicando que los macrociclos tienen la tendencia de estar planos sobre la superficie. En el caso del borde de absorción K del C, se observa un pico de absorción pronunciado en torno a 288 eV para $\theta = 0^\circ$. Ya que esta resonancia es principalmente debida a los estados localizados en los grupos carboxilos (94, 99), su observación a polarización s sugiere que los dos grupos propiónicos no están coplanarios con el anillo tetrapirrólico. Para alto recubrimiento, sin embargo, no hay una clara atenuación de la intensidad en las resonancias π^* del espectro del N cuando cambiamos la polarización de la luz, y solamente una ligera variación de el espectro del C 1s. Este pequeño dicroísmo podría apuntar a una inclinación del anillo tetrapirrólico en el rango de $\sim 55^\circ - 60^\circ$. Sin embargo, dado que las imágenes de STM

3. PROTOPORFIRINA IX EN SUPERFICIES METÁLICAS

mostraron que hay una absorción aleatoria y, dado que los cálculos pronosticaron una gran deformación en la planitud de la molécula, no se puede diferenciar entre inclinación de los anillos tetrapirrólicos y deformación de la molécula.

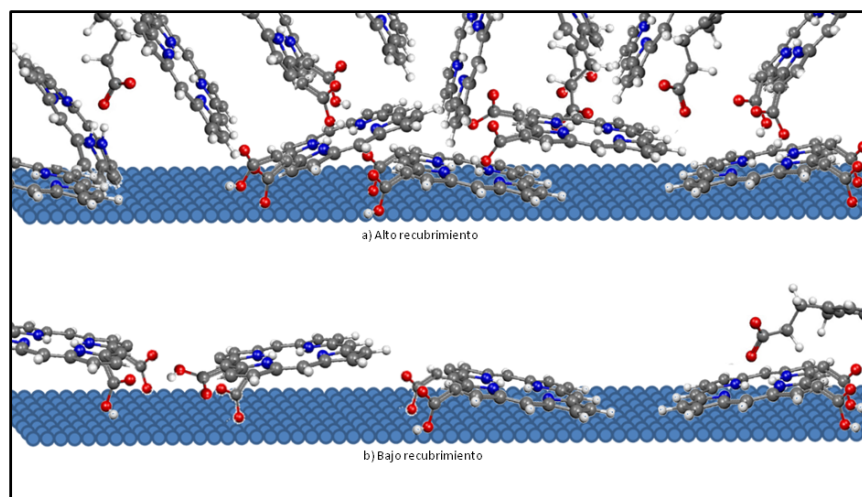


Figura 3.17: Modelo de adsorción de H2PPIX en Cu(110) - Interpretación cualitativa de los resultados experimentales de STM y NEXAFS.

Por lo tanto, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 3.17, cuando el recubrimiento es bajo las moléculas tienden a adoptar una conformación con el anillo tetrapirrólico paralelo a la superficie y con los grupos carboxilo no coplanarios. Esta organización desaparece cuando aumenta el recubrimiento. Las moléculas entonces toman una distribución aleatoria y la forma de los espectros de NEXAFS apuntan a un cambio en la transferencia de carga del LUMO. Debemos mencionar que, en el esquema, también hemos mostrado una desprotonación parcial de los grupos carboxilo detectados para H2PPIX en Cu(110) (como apuntábamos en la Sección 3.3.2).

3.4.2. Auto-organización a temperatura ambiente

La Figura 3.18a muestra las imágenes de STM de la superficie Cu(110) limpia. En ella se observa la estructura característica de terrazas de una anchura de decenas de nanómetros separadas por escalones monoatómicos. Cuando las moléculas son evaporadas sobre esta superficie limpia a RT, se observa una gran difusión de las moléculas sobre la superficie. Inmediatamente después de la evaporación no se distinguían ni moléculas individuales ni agrupaciones de estas (Figura 3.18b), tan solo una imagen

3.4 Geometría de absorción de H₂PPIX en Cu(110)

ruidosa con enganchones, que se corresponde con la situación de moléculas moviéndose por la superficie a mayor velocidad que la de medida. Estas moléculas solo llegan a ser visibles después de enfriar la muestra (como muestra la imagen insertada medida tras la evaporación a RT y posterior enfriamiento en torno a 170K).

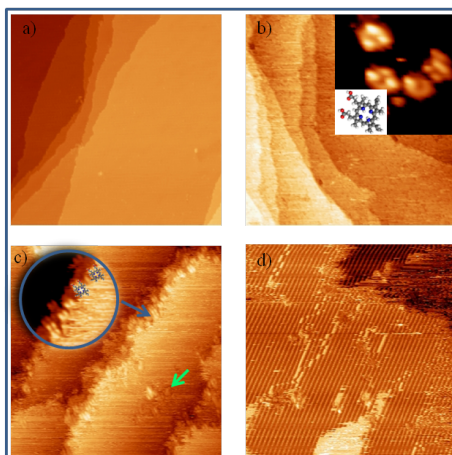


Figura 3.18: STM - absorción de H₂PPIX en Cu(110) a RT Imágenes 150×150 nm² STM de la superficie Cu(110) antes (a) y después (b) de la evaporación de moléculas de H₂PPIX. Insertadas en ella mostramos una imagen de una molécula individual medida a LT tras la evaporación a RT así como un esquema de la molécula. c) y d) muestran dos ampliaciones (50×50 nm²) de las estructuras observadas durante la medida: aglomerados moleculares en los escalones (c) y estructuras ordenadas(d). Las imágenes fueron medidas a voltajes negativos (estados ocupados) y corrientes en el rango de 0.5 nA.

Dejando evolucionar el sistema en el microscopio mientras medimos, se van observando algunas estructuras decorando los escalones (Figura 3.18c). Éstas se resuelven mejor en la ampliación insertada en dicha figura y se puede decir que están compuestas por dos lóbulos, de forma equivalente a como se han descrito en otros trabajos con porfirinas en Cu (69, 70, 72, 100, 101). Esto puede interpretarse como moléculas que reducen su velocidad en las proximidades de los escalones. En algunas ocasiones se pueden distinguir moléculas en el centro de las terrazas (marcado con una flecha verde en la figura) pero su posición variaba continuamente.

Este comportamiento de las moléculas moviéndose, aunque es muy común para otras moléculas orgánicas e inorgánicas en superficies metálicas, difiere de los que ocurre con otras porfirinas sin metalizar en superficies similares. Para la Octaetil-Porfirina (H₂OEP) en Cu(110) (69), la TetraPiridil-Porfirina (H₂TPyP) en Cu(111) (71, 102,

3. PROTOPORFIRINA IX EN SUPERFICIES METÁLICAS

103) o la Tetrafenil-Porfirina (H2TPP) en Cu(111) (104, 105) el movimiento de las moléculas es muy bajo. Las moléculas se distinguen perfectamente aisladas en las terrazas a temperatura ambiente, sin preferencia a situarse en los bordes de los escalones. En esos casos, la difusión es reducida a causa de la interacción con el sustrato. Las moléculas sufren una fuerte deformación del anillo haciendo que los átomos de N se muevan hacia el Cu. Esto solo permite una cierta variación en la posición en torno a una posición selectiva (103, 104). Únicamente para TerbutilFenil-Porfirinas (H2TBPP) en Cu(111) se ha visto absorción en los bordes de los escalones, pero la movilidad de las moléculas en las terrazas es baja (106). Por lo tanto, se podría decir que la movilidad a temperatura ambiente de la H2PPIX es mayor comparada con la de otras porfirinas. Sin embargo, esto no sería estrictamente cierto porque a RT no puede ser considerada más como una molécula sin metalizar. Hemos demostrado que las moléculas se metalizan con los átomos del sustrato, formando moléculas de CuPPIX (Sección 3.2).

Por tanto, en primera instancia podríamos relacionar el auto-ensamblaje con el proceso de metalización. Sin embargo, nuestros cálculos teóricos (que se mostrarán más adelante) y trabajos previos apuntan a que la sustitución de los dos átomos de H del centro del anillo tetrapirrólico por un átomo metálico no tiene influencia en la absorción de la molécula y solamente la naturaleza de los sustituyentes periféricos es relevante para el auto-ensamblaje de las moléculas en la superficie de los metales (63, 64, 107).

Si el sistema sigue evolucionando, observamos en las imágenes de STM la formación de dominios de estructuras ordenadas. La Figura 3.18d muestra la imagen STM adquirida a RT de zonas ordenadas en la superficie. A temperatura ambiente es muy difícil obtener buena resolución de las moléculas dado que su movilidad es todavía alta. Solo es posible distinguir líneas brillantes y oscuras, pero no detalles estructurales internos en ellas. La Figura 3.19 ilustra, con tres imágenes consecutivas medidas con un intervalo temporal de 1 minuto, el hecho de que las fronteras de las islas cambian continuamente. Es posible ver como la unión y separación de las moléculas modifica continuamente la forma de las islas.

En la Figura 3.19 también podemos observar que las moléculas están orientadas en dos dominios preferenciales. Las filas en la zona brillante parecen estar casi horizontales mientras que las filas en la zona oscura siguen una dirección que forma un ángulo de 108° con respecto a la horizontal. A juzgar por el color más brillante de uno de los dominios en principio se podría pensar que estos dos dominios en realidad se corresponden a

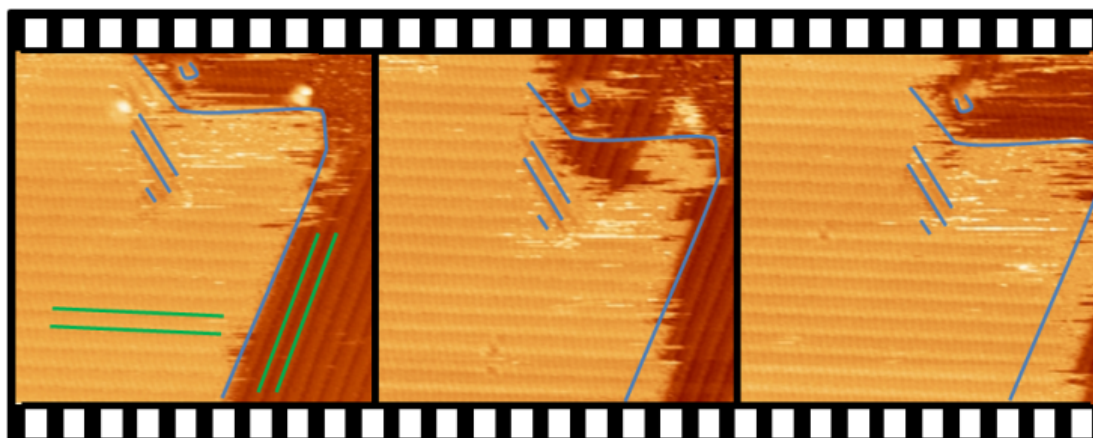


Figura 3.19: Secuencia temporal de H₂PPIX en Cu(110) - Se muestran tres imágenes de STM ($20 \times 20 \text{ nm}^2$) tomadas de forma consecutiva y medidas después de la evaporación de H₂PPIX en Cu(110). La forma de las estructuras ordenadas cambia continuamente a RT ($I_{\text{túnel}} = 0.4 \text{ nA}$, $V_{\text{túnel}} = -1.4 \text{ V}$).

dos capas de moléculas y que la de encima se mueve con respecto a la de abajo. Para estudiar si esto es cierto hemos extraído uno de los fotogramas de la serie de imágenes, de donde también se han extraído las mostradas en la Figura 3.19, y hemos tomado un perfil de alturas.

La Figura 3.20 muestra en la imagen principal uno de estos fotogramas y a la izquierda el perfil tomado siguiendo la línea roja superpuesta en la imagen. El perfil, que corta el escalón entre una de las zonas más brillantes y una más oscura muestra una diferencia de alturas de 1.35 \AA . Este valor es muy cercano al de los escalones monoatómicos en la cara (110) del Cu, 1.28 \AA . Pero es también muy cercano a la altura que presentan las moléculas sueltas que se colocan sobre la terraza. Esto se ilustra con el perfil verde medido en los dos dominios de moléculas ordenadas que están separadas por las estructuras redondeadas que ya habíamos relacionado con moléculas aisladas. Por tanto, la altura aparente de estas moléculas en la superficie de Cu es muy cercana a la altura de los escalones de Cu en la cara (110).

Lo que también muestra la Figura 3.20 es que esta variación en la forma de los dominios ordenados también ocurre para moléculas dentro de la misma terraza como puede verse en las imágenes de la parte inferior de la figura se presenta un detalle de la esquina inferior derecha de la imagen principal.

Con el objetivo de estudiar el proceso de la organización hemos realizado medidas

3. PROTOPORFIRINA IX EN SUPERFICIES METÁLICAS

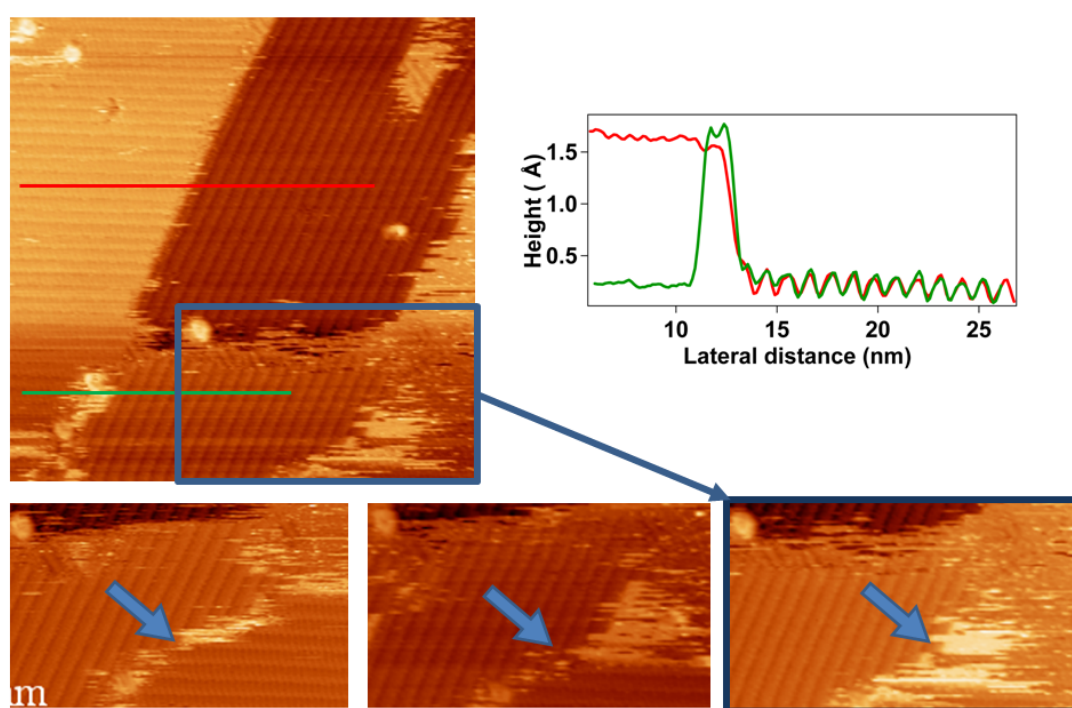


Figura 3.20: STM- Evolución y altura de estructuras ordenadas - Imagen de STM ($33 \times 39 \text{ nm}^2$) de la superficie Cu(110) [$I_{\text{túnel}} = 0.4 \text{ nA}$, $V_{\text{túnel}} = -2 \text{ V}$] en la que se distinguen dos dominios de moléculas a la misma altura como demuestra el perfil incluido. La frontera entre dominios cambia, como puede verse en la secuencia de tres imágenes de la parte inferior.

3.4 Geometría de absorción de H₂PPIX en Cu(110)

a LT para intentar encontrar el estado del sistema en el que aún no ha comenzado el proceso de auto-ensamblaje para posteriormente ir calentando progresivamente hasta alcanza RT. Comenzando con un recubrimiento bajo, sub-monocapa, fuimos incrementando la temperatura de la muestra en el microscopio y tomamos imágenes de STM a las diferentes temperaturas. La Figura 3.21 muestra imágenes medidas a 225 K y 275 K, según se indica en la figura. Con el calentamiento las moléculas se mueven y empiezan a formar las estructuras ordenadas. A 225 K es difícil ver las formaciones de filas de moléculas, Figura 3.21a), pero son perfectamente observables a 275 K. Entonces, los ordenamientos que hemos discutido antes a RT, se empiezan a formar a temperaturas inferiores a 300K.

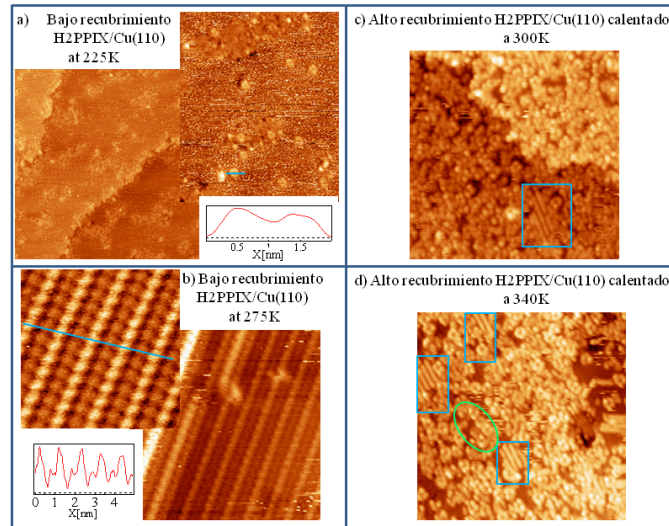


Figura 3.21: STM - Evolución con la temperatura de una sub-monocapa de H₂PPIX en Cu(100) - a) Imagen de $70 \times 70 \text{ nm}^2$ y ampliación de $25 \times 30 \text{ nm}^2$ tomadas a 225 K. b) Imágenes de $10 \times 10 \text{ nm}^2$ y $5 \times 5 \text{ nm}^2$ tomadas a 275 K. En la ampliación insertada es posible distinguir las protuberancias ordenadas. c) Imágenes de $30 \times 30 \text{ nm}^2$ para el caso de recubrimiento mayor que una monocapa a LT después de calentarlo a 300 K (c) y 340K (d). Todas las imágenes corresponden a estados llenos ($I_{\text{túnel}} = 0.7\text{-}0.4 \text{ nA}$)

Para alto recubrimiento, este proceso es ligeramente más difícil, probablemente la gran cantidad de moléculas impide una buena movilidad. En la Figura 3.21c) se muestran imágenes de STM medidas a RT para el caso de una monocapa. Se pueden ver pequeñas islas ordenadas (marcadas con un rectángulo azul en la figura) pero son

3. PROTOPORFIRINA IX EN SUPERFICIES METÁLICAS

muy pequeñas y están rodeadas de moléculas desordenadas. La distancia entre las filas brillantes en la estructura ordenada es de 1 nm, muy próximo al valor del diámetro de la protuberancia redondeada asociada a una molécula individual (ver los perfiles insertados en la Figura 3.21). Esto está respaldado por una inspección detallada de la figura 3.21: algunas moléculas individuales empiezan a alinearse (resaltado con un círculo verde) y las estructuras ordenadas siempre tienen una molécula muy próxima a uno de los finales de la línea (marcado con cuadrados azules).

Estos resultados sugieren que las moléculas empiezan a agregarse formando cadenas, alienando sus anillos tetrapirrólicos. Sin embargo, aunque en algunas ocasiones hemos logrado resolver bien las protuberancias en la estructura ordenada (Figura 3.21b)), en general la estructura interna de la línea es muy difícil de resolver debido a la alta movilidad de las moléculas. Para mejorar la resolución dentro de las cadenas y para determinar mejor la disposición con respecto a la superficie, se tomaron imágenes de STM a LT después del calentamiento de la superficie a RT.

La Figura 3.22a muestra imágenes de STM medidas a 170K en los dos dominios ya mencionados. Como uno de los dominios se extiende a lo largo de la dirección de escaneado lo hemos medido rotando la dirección de escaneado 45° . De esta manera es posible distinguir la misma estructura interna en las filas de ambas direcciones: líneas brillantes de protuberancias separadas por líneas oscuras también con estructura interna. La distancia entre las líneas brillantes en los dos dominios son: 1.2 nm en la dirección $[1\bar{1}0]$ y 1.9 nm en la dirección $[001]$ en el dominio de la izquierda y 1.3 nm en la dirección $[1\bar{1}0]$ y 1.6 nm en la dirección $[001]$ en el dominio de la derecha. Estas distancias están de acuerdo con las dimensiones de la molécula ($1.3 \times 1.55 \text{ nm}^2$). En la Figura 3.22b se distingue zonas ordenadas de moléculas y zonas de Cu sin cubrir en las que se distinguen líneas de átomos en la dirección $[1\bar{1}0]$. Lo que llama la atención es que por contraste parece que las moléculas están más bajas que los átomos de Cu. Sin embargo, sabemos que esto no es así. Esto nos indica que para estados llenos la molécula tiene menos carga que el sustrato.

Además, la apariencia de las protusiones cambia con el voltaje túnel. Como se muestra en la Figura 3.23, para voltajes negativos (estados ocupados), hay líneas formadas por protusiones brillantes que alternan con filas oscuras. A voltajes positivos (estados vacíos), en las filas oscuras las estructuras alargadas y oscuras cambian a bolas brillantes para altos voltajes positivos. La corrugación que se obtiene para las

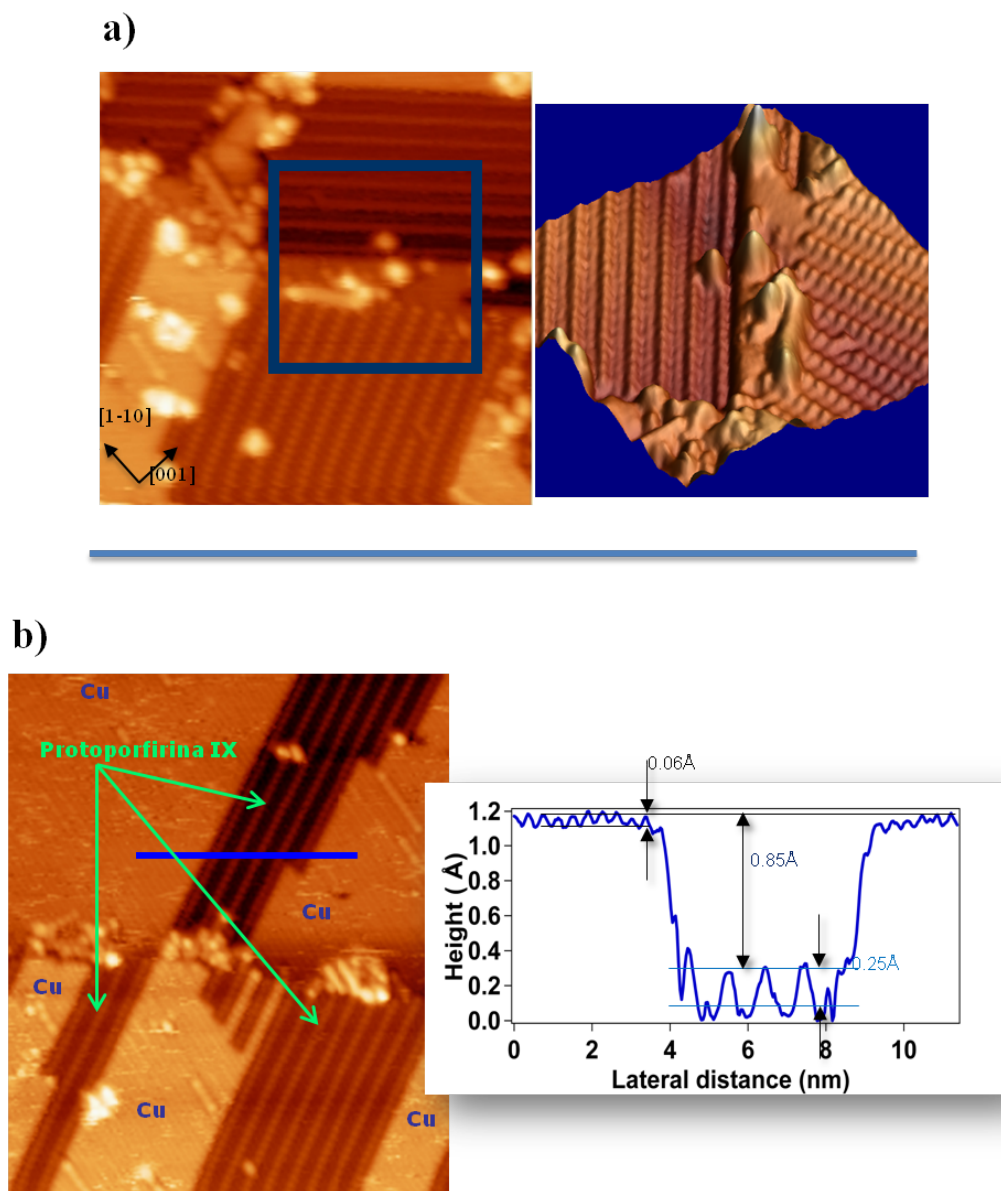


Figura 3.22: STM - Dominios ordenados de H₂PPIX en Cu(110) - a) Imagen 20×20 nm² (y ampliación) de dos dominios moleculares diferentes. b) Imagen de 22×26 nm² donde es posible distinguir las filas atómicas del plano (110) del Cu y la estructura molecular ordenada. Se incluye un perfil a lo largo de la línea azul para destacar mediante la altura de las protuberancias qué zona concuerda con el Cu limpio y cuales con la estructura de moléculas. Las imágenes fueron tomadas a LT después de calentar la muestra a 300 K ($I_{túnel} = 0.4nA$, $V_{túnel} = -2V$)

3. PROTOPORFIRINA IX EN SUPERFICIES METÁLICAS

imágenes dentro de las islas es del orden de 0.25 \AA . Sin embargo, el contraste de las moléculas es siempre menor, en torno a 0.85 \AA menor, que el contraste de la superficie de Cu(110) limpio (Figura 3.22).

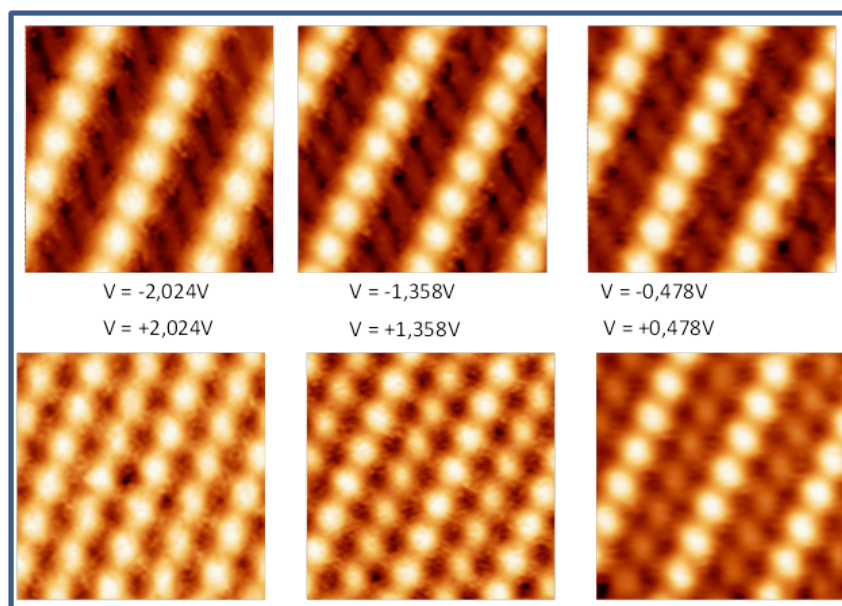


Figura 3.23: STM-Estructura molecular de H2PPIX en Cu(110) a distintos voltajes - Imágenes de STM ($2.5 \times 2.9 \text{ nm}^2$) de islas ordenadas medidas a distintos voltajes ($I_{túnel} = 0.5 \text{ nA}$).

A pesar de que las moléculas son indistinguibles en las estructuras auto-ensambladas podemos hacer un análisis de las distancias entre las protuberancias para intentar arrojar luz sobre si la estructura es conmesurada o no. En la Figura 3.24a mostramos una imagen de STM donde se puede distinguir la estructura atómica y, por tanto, la orientación relativa de las moléculas H2PPIX auto-ensambladas. Si ahora tomamos un detalle de una imagen de la estructura medida a voltajes negativos y superponemos la estructura cristalina de Cu con la celda unidad rectangular $2.55 \times 3.6 \text{ \AA}$ (círculos azules) vemos que hay coincidencia (Figura 3.24b).

Para ratificar esta manipulación cualitativa de las imágenes, medimos las distancias entre las protuberancias vecinas a una dada y calculamos de forma geométrica la distancia equivalente para la red de átomos de Cu. En la tabla insertada en la Figura 3.24b vemos que estas distancias coinciden dentro del error experimental con las calculadas. Este resultado nos permite especular con una posible justificación de la existencia de

3.4 Geometría de absorción de H₂PPIX en Cu(110)

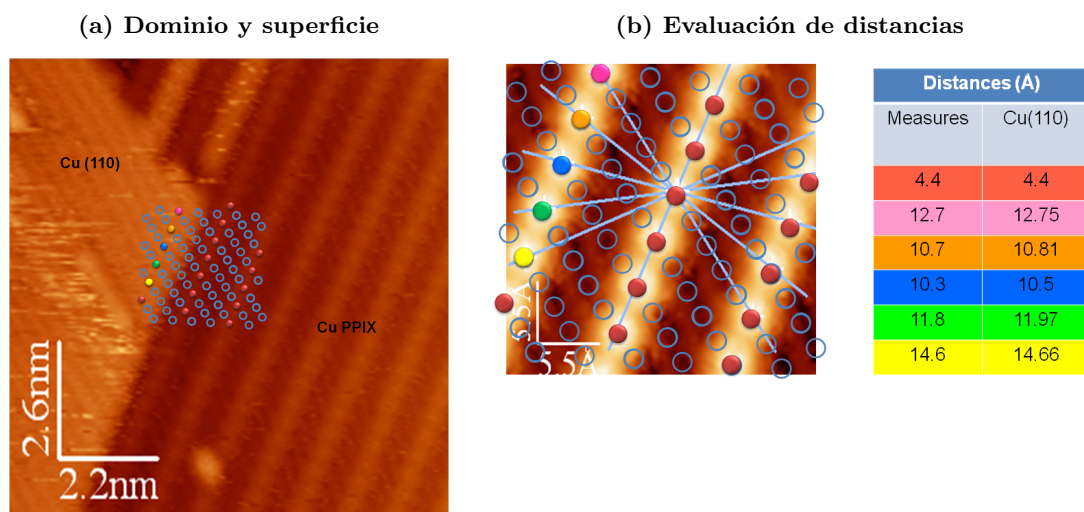


Figura 3.24: STM - Análisis de la conmesuración de la H₂PPIX en Cu(110)

los dos dominios y es que es debido a la simetría de la superficie. Como es muestra en la Figura 3.25b, los dos dominios son completamente equivalentes pero girados 109.56° , que coincide con el valor obtenido a partir de las medidas realizadas en imágenes de STM.

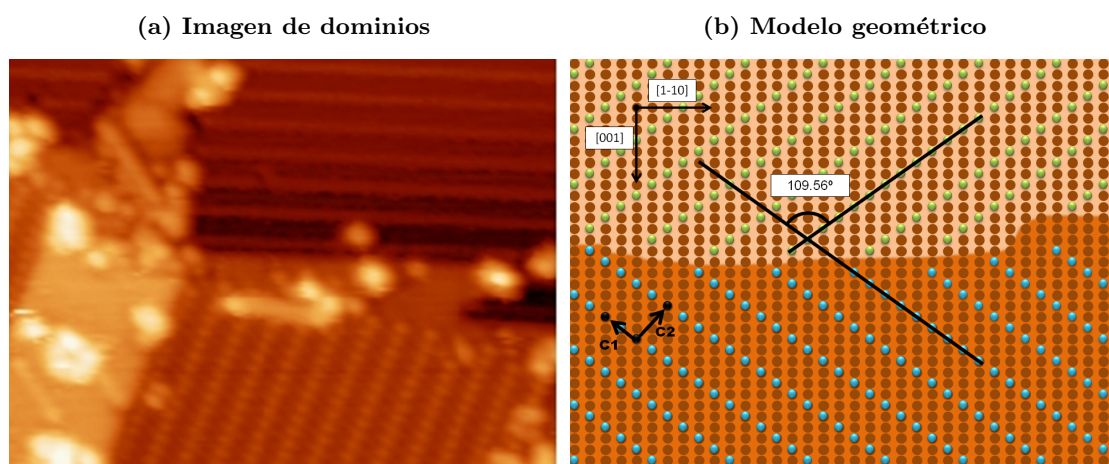


Figura 3.25: STM - Modelo de conmesuración para los dos dominio de CuPPIX en Cu(110).

Por tanto, a partir de una simple observación de las imágenes de STM podemos deducir que existe una cierta conmesuración con el sustrato pero no es posible inferir el ordenamiento de las moléculas de Protoporfirina IX con respecto a la superficie porque

3. PROTOPORFIRINA IX EN SUPERFICIES METÁLICAS

no se identifica ningún signo que nos lo indique. Experimentos de NEXAFS pueden ayudar a extraer información sobre la orientación de la moléculas con respecto a la superficie.

La Figura 3.26 muestra los bordes de absorción a RT de N 1s y C 1s de H2PPIX evaporadas para altos y bajos recubrimiento en Cu(110). Los espectros se obtuvieron variando el ángulo entre el plano de polarización de la luz incidente (polarización p y s) así como el ángulo azimutal en el caso de la polarización s . Las dos orientaciones azimutales fueron elegidas siguiendo la simetría de la superficie, en las direcciones $[1-10]$ y en la $[001]$.

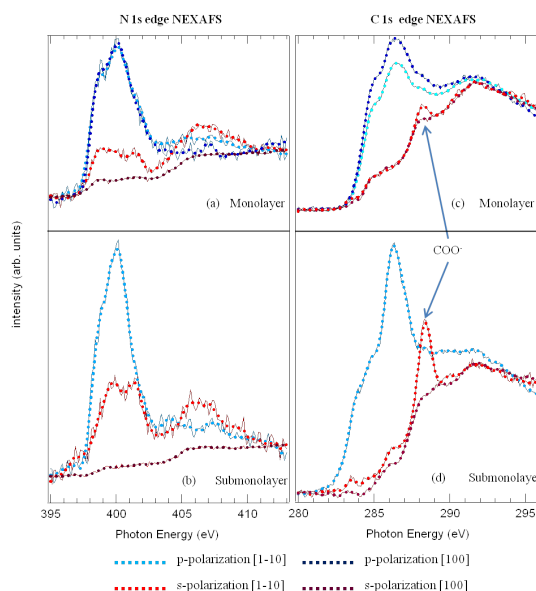


Figura 3.26: NEXAFS-H2PPIX en Cu(110) - Espectros de H2PPIX depositada en Cu(110) a LT para los casos de recubrimientos de una monocapa y sub-monocapa medidos tras la evolución de la muestra a RT(CuPPIX). (a) y (b) son los espectros asociados el borde de absorción del nivel interno N 1s y (c) y (d) los del nivel interno C 1s. Los espectros fueron medidos a polarizaciones p y s con la luz incidente a lo largo de las direcciones $[1-10]$ y $[001]$.

Para ambos casos, submonocapa y multicapa, los espectros presentan la misma forma y una dependencia con la polarización similar. Hay una dependencia significativa con el ángulo formado entre el plano de polarización y el plano de la superficie. Para ambos bordes de absorción los orbitales en la región π^* tienen mayor intensidad para la polarización p . Esta variación da información sobre la orientación de la

3.4 Geometría de absorción de H₂PPIX en Cu(110)

molécula. Teniendo en cuenta que los orbitales que dan lugar a las resonancias π^* son perpendiculares al macrociclo, este resultado sugiere que las moléculas tienden a estar horizontales pero como se ha detectado señal para la polarización s esto implica que forman un ángulo con la superficie. Además, hay dicroísmo para los espectros medidos a polarización s a distintos ángulos azimutales, precisamente en las direcciones significativas para la simetría de la superficie. En el caso del borde de absorción 1s del N, los espectros exhiben mayor intensidad con la luz incidente paralela a la dirección [1-10]. Basándonos en lo descrito en la Sección 2.2.4, podemos hacer una estimación del ángulo de inclinación de alrededor de 30° entre el plano de los N y el sustrato. Más interesante es la observación del borde de absorción 1s del C. La resonancia π^* asociada al grupo carboxilo nos revela que la orientación del plano definido por los dos átomos de O y el átomo de C, plano carboxílico. Cuando la luz incide en la dirección [1-10], se observa que la intensidad de esta resonancia es mayor a polarización s que a polarización p . Esto tiene dos implicaciones directas: 1) el macrociclo no es coplanario con el grupo carboxilo, 2) el plano carboxílico está orientado paralelo a la dirección [1-10].

Los trabajos llevados a cabo en paralelo por Diller *et al.* presentan resultados de NEXAFS muy similares para la CuTPP metalizada también con el sustrato de Cu(111) (75). Nuestro espectro para el borde del N presenta estructuras más anchas pero similares a las mostradas después de la metalización con los átomos de la superficie y la formación de CuTPP. La posición de las resonancias son las mismas y, como sucede en ese caso, dado que no se observa ninguna disminución de la resonancia relativa al LUMO, la conclusión es que no hay una fuerte transferencia de carga al nuevo LUMO desde el sustrato. Al contrario, parece que hay transferencia desde el HOMO al sustrato.

Se han propuesto dos mecanismos por los que el grupo carboxilato podría enlazarse con la superficie dependiendo de su denticidad, un enlace bidentado por medio de los dos oxígenos equivalentes que suele darse a bajos recubrimientos, y otro monodentado que tendría lugar para mayores recubrimientos (108). Wühn *et al.* demostraron que para cadenas cortas acabadas en el grupo carboxilo, la absorción utilizando un enlace bidentado es la única opción tanto en bajo como en alto recubrimiento. Sin embargo, para cadenas largas (30 átomos de C) la absorción por medio de un enlace monodentado ha sido detectada para el régimen sub-monocapa. Estas distintas situaciones no se pueden distinguir utilizando medidas de NEXAFS porque ambas situaciones dan lugar

3. PROTOPORFIRINA IX EN SUPERFICIES METÁLICAS

a un solo pico entorno a 289 eV asociado bien al COO^- o bien a COOH (109, 110). Cálculos *ab-initio* de la estructura relajada nos ayudan a entender si en este caso las moléculas se absorber mono o bidentadas.

La interacción de las moléculas de H2PPIX con la superficie Cu(110) se ha investigado desde el punto de vista teórico utilizando el modelos basados en cálculos de primeros principios*. Se han examinado varias configuraciones iniciales para la disposición de los grupos carboxilo en la superficie. Hemos encontrado que, aunque la configuración final depende de la geometría de aterrizaje, en todos los casos la molécula se estabiliza energéticamente después de la desprotonación de los grupos carboxilo y la formación de enlaces Cu–O, como se muestra en la Figura 3.27. Aparte de la pérdida del átomo de H el plano que definen los grupos carboxilo están inclinados con respecto al plano del anillo tetrapirrólico, que forma un ángulo de 30° con la superficie. Debido a las limitaciones de nuestro método de cálculo, el cual incluye una sola capa de átomos de Cu como simulación de la superficie, no es posible hacer un análisis numérico detallado de la energética del sistema. Sin embargo, podemos afirmar que las moléculas de H2PPIX están fuertemente ligadas a la superficie de Cu(110) por medio de los grupos carboxilo. Además, el anillo central no presenta una tendencia a situarse en posiciones preferenciales en la superficie. Este resultado es contrario a lo encontrado para otras porfirinas depositadas en Cu(110) (69, 71, 105), donde las moléculas están fuertemente ligadas a la superficie por la interacción con los átomos de Cu. Esta diferencia en el comportamiento de las moléculas de H2PPIX puede ser debido a los grupos carboxilo, que podrían actuar de tope y debilitar significativamente la interacción del anillo con la superficie. Lo que revela claramente el cálculo es que las moléculas se adsorben monodentadas y que esto hace que el plano del anillo y el del enlace del grupo carboxilo sean perpendiculares como muestran las medidas de NEXAFS.

* Las simulaciones de las moléculas de porfirinas en cobre han sido llevadas a cabo utilizando la Teoría del Funcional de Densidad (DFT) en su versión para ondas planas, código VASP (111–114). Los electrones en los niveles internos fueron descritos mediante pseudopotenciales con método Proyector de ondas aumentadas (PAW) (115, 115). Utilizamos la aproximación de gradiente para el término correlación-intercambio (116, 117) con una energía de corte de 270 eV para el muestreo de la integración en el espacio real, y la aproximación punto Γ para el muestreo de la zona de Brillouin. Empleamos la descripción de una supercelda del sistema formada por una única molécula de Protoporfirina IX en una superficie (6×8) de Cu(110). Debido al gran tamaño del sistema, utilizamos una única capa de átomos del sustrato, fijando las posiciones de cada átomo en las direcciones contenidas en el plano mientras permitimos que se relajen en la dirección perpendicular a éste.

3.4 Geometría de absorción de H₂PPIX en Cu(110)

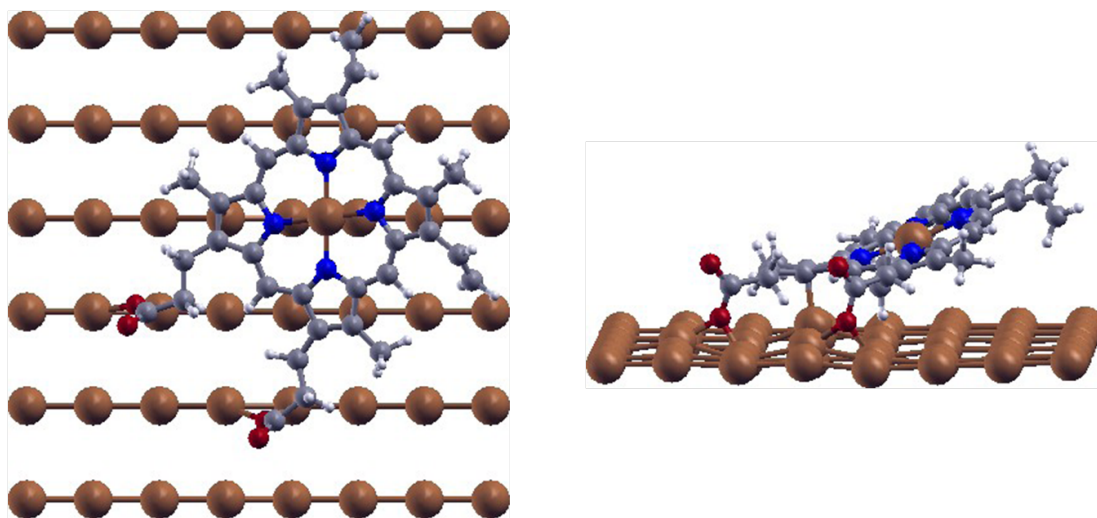


Figura 3.27: DFT - Modelo de adsorción de H₂PPIX en Cu(110) - Estructura relajada de la adsorción de la CuPPIX en una capa de átomos de Cu en una cara (110).

El proceso de metalización no altera las conclusiones del análisis de la adsorción de la molécula de H₂PPIX en Cu(110) mostrado en la Figura 3.27. Por tanto, para moléculas metalizadas todavía tenemos que: i) las moléculas se anclan a la superficie por medio del grupo carboxilo de manera monodentada y ii) el anillo central, que ahora contiene un átomo de Cu, interacciona débilmente con la superficie de Cu. Igualmente, la molécula metalizada presenta un ángulo de $\sim 30^\circ$ con respecto al sustrato.

Todas estas observaciones experimentales de STM y NEXAFS nos llevan a concluir que la Protoporfirina IX es absorbida químicamente en la superficie de Cu(110), reaccionando con los átomos de la superficie formando CuPPIX y formando estructuras supramoleculares ordenadas. Dadas las limitaciones del cálculo por el número elevado de átomos no se ha podido calcular más de una molécula absorbida en la superficie. Sin embargo, en base a dichos resultados proponemos un modelo de ordenamiento de las moléculas como el que se muestra en Figura 3.28.

Por tanto, con esto podemos inferir que la organización está principalmente gobernada por los grupos carboxilo y que la adsorción de las moléculas sigue una geometría

$$\begin{pmatrix} 2 & 2 \\ 3 & -2 \end{pmatrix}.$$

3. PROTOPORFIRINA IX EN SUPERFICIES METÁLICAS

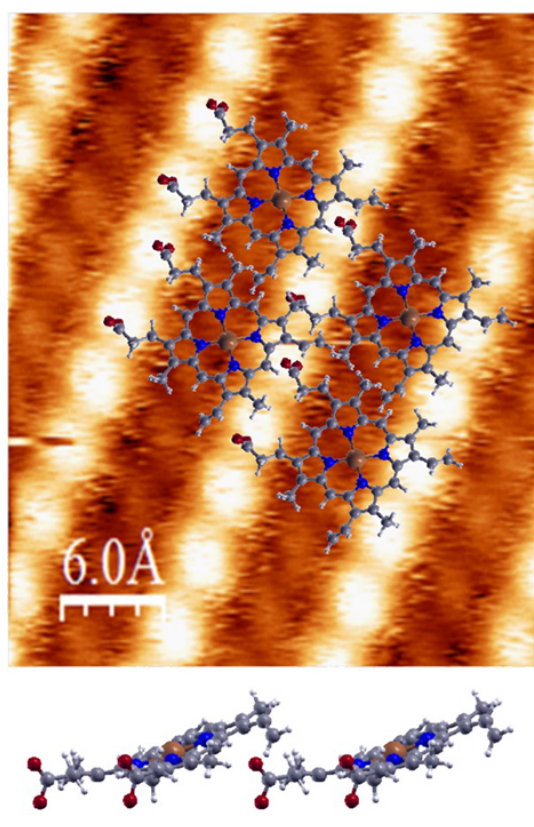


Figura 3.28: DFT-Modelo de moléculas de H2PPIX adsorbidas en Cu(110) - Utilizamos la molécula individual optimizadas para, de una forma cualitativa, presentar un modelo para el auto-ensamblaje de las moléculas en la superficie.

3.5. Conclusiones

En esta capítulo hemos obtenido distintos resultados en distintas facetas de la adsorción de las moléculas H2PPIX en superficies de Cu. Estas facetas las podemos diferenciar en: interacción directa con la superficie, interacción intermolecular y auto-ensamblaje de la intercapa.

En interacción directa con la superficie, hemos mostrado reacción de coordinación molécula-sustrato a temperatura ambiente que produce la metalización de la H2PPIX con superficies de Cu resultando en CuPPIX. Desde nuestro punto de vista, hay varios factores que combinan para hacer esta reacción posible: i) la estructura prácticamente plana de H2PPIX, que permite una reacción directa superficie-anillo tetrapirrólico (118); ii) la alta densidad de adátomos de Cu moviéndose sobre la superficie cristalina que pueden intervenir en la reacción de coordinación (60); y iii) el rápido ritmo de incorporación de iones de Cu por macrociclo de porfirina (119) y el alto índice de desprotonación a RT. Las porfirinas coordinadas forman capas ordenadas auto-ensambladas tras el calentamiento. Esta red de porfirinas altamente estable es más adecuada para aplicaciones que los intentos previos de SAM con porfirinas.

En la adsorción de la molécula a baja temperatura, obtenemos un modelo de interacción intermolecular combinando cálculos a partir de primeros principios con un cuidadoso análisis de los datos experimentales de XPS y NEXAFS. Hemos mostrado que es posible explicar los valores calculados de CLS para moléculas orgánicas de gran tamaño absorbidas en superficies. En este modelo relacionamos los desplazamientos en energía de ligadura con la formación de un enlace coordinado especial con geometría tetragonal de puentes de H ($\text{N-H} \cdots \text{O-C}$) entre moléculas de porfirinas H2PPIX adyacentes. Los átomos hidroxilos, compartiendo su H con el macrociclo, se sitúa en el eje geométrico central del tetrapirrol donde interacciona con los cuatro átomos de H del anillo.

Por último, hemos visto que las moléculas a baja temperatura no presentan ninguna ordenación, lo que favorece la formación de los puentes de H coordinados, mientras que a temperatura ambiente se produce una auto-organización de las moléculas metalizadas. Esta organización está conmensurada con el sustrato y gobernada por los grupos carboxilo.

3. PROTOPORFIRINA IX EN SUPERFICIES METÁLICAS

4

Conformación superficial por mediación molecular: H2Pc en Cu(110)

Contenido

4.1. Introducción	112
4.2. Evolución con el aumento del recubrimiento de H2Pc en Cu(110) a RT	113
4.3. Metalización directa de H2Pc inducida por calentamiento.	125
4.4. Conformación de la superficie con el calentamiento	126
4.5. Conclusiones	136

4. CONFORMACIÓN SUPERFICIAL POR MEDIACIÓN MOLECULAR: H2PC EN CU(110)

4.1. Introducción

Como se mencionó en el capítulo anterior, en paralelo a nuestro trabajo de metalización de las moléculas de protoporfirina IX en la superficie de Cu(110), diferentes grupos han obtenido resultados equivalentes (69, 70, 75, 76, 101, 120), todos ellos utilizando moléculas de porfirinas. Nosotros decidimos probar con una molécula de ftalocianina, H2Pc, para ver si esta familia de moléculas también se metalizaban.

Esta molécula, como se describe en la Tabla 2.1, presenta la misma estructura que la porfirina, un macrociclo formado por 4 anillos pirrólicos, pero en este caso estos anillos están unidos por 4 átomos de nitrógeno imínicos, en lugar de por 4 átomos de carbono.

Al hacer el estudio vimos que, además de los cambios químicos propios de la metalización, existía un importante cambio estructural de la superficie inducido por la interacción con las moléculas. Esto es muy relevante ya que a la hora de encontrar aplicaciones y de entender el funcionamiento de los posibles dispositivos es necesario conocer, aparte de la composición, la geometría de absorción y cómo las moléculas pueden inducir nanoestructuras en la intercara. El desarrollo de métodos capaces de producir superficies nanoestructuradas ordenadas basadas en el auto-ensamblaje de moléculas grandes es un campo estimulante por sus importantes aplicaciones en la electrónica molecular, nanodispositivos y reconocimiento molecular (121–130). El crecimiento epitaxial de moléculas orgánicas en superficies metálicas puede, por tanto, permitir la formación de nuevas arquitecturas organo-metálicas o patrones superficiales que por medio de métodos convencionales no podrían generarse.

Por tanto, el objetivo de este capítulo es doble. Por un lado, discernir si las moléculas de ftalocianinas presentan también la posibilidad de ser metalizadas *in situ* con átomos del sustrato y por otro lado estudiar la absorción de las moléculas en la superficie, analizando la nanoestructuración que estas inducen en la superficie de Cu(110). Para ello, analizaremos el comportamiento de estas moléculas de H2Pc evaporadas en la superficie de Cu(110) a temperatura ambiente y tras calentamientos a diferentes temperaturas.

Los experimentos en que se basan las observaciones y conclusiones de este capítulo han sido realizados en dos sistemas diferentes. Las medidas de STM se realizaron en las instalaciones que tiene Nanophysics Lab. en el CFM en San Sebastián. Estas medidas fueron complementadas con experimentos de fotoemisión de electrones y absorción de

4.2 Evolución con el aumento del recubrimiento de H2Pc en Cu(110) a RT

rayos X en la línea de ALOISA del sincrotrón Elettra en Trieste, Italia. En el caso de este experimento queremos hacer notar que existía un problema de contaminación por presencia no controlada de perileno ($C_{20}H_{12}$). Este contaminante no afecta en lo fundamental a las conclusiones tomadas en base a los átomos de N, pero dificulta el cálculo del recubrimiento de estos experimentos.

4.2. Evolución con el aumento del recubrimiento de H2Pc en Cu(110) a RT

En la Figura 4.1 muestra 4 imágenes de STM medidas aumentando el recubrimiento de H2Pc en Cu(110), desde pequeñas cantidades, submonocapa, (a y b), monocapa (c) hasta más de una monocapa (d). Observando las sucesivas evaporaciones de pequeñas cantidades de H2Pc en Cu(110), (Figura 4.1a y b), vemos que a RT en las imágenes principalmente se distinguen muchos enganchones (spikes) en las terrazas y unos pequeños motivos decorando los escalones. Esto nos indica la existencia de una rápida difusión de las moléculas sobre la superficie y que éstas tienden a colocarse en los bordes de los escalones de Cu (obsérvese el detalle incluido en la Figura 4.1a).

Cuando el recubrimiento aumenta, pero todavía estamos en régimen de sub-monocapa (Figura 4.1b), es posible resolver moléculas en las terrazas con tendencia a estar ordenadas, como se muestra en el detalle incluido en la misma figura. En esta imagen se observan los cuatro lóbulos que son tan característicos de esta molécula. Sin embargo, el tamaño y la forma de estas estructuras ordenadas cambia continuamente, hecho que es característico de estructuras organizadas por medio de enlaces débiles de puentes de H (enlaces principalmente en el límite Van der Waals, Figura 3.7). La alta movilidad de la H2Pc a lo largo de la terraza es contraria al comportamiento observado para otras moléculas de porfirinas sin metalizar en superficies de Cu, como ya discutimos en el capítulo anterior. Para porfirinas, como por ejemplo H2TPP, se ha establecido que existe una fuerte interacción molécula sustrato que hace que las moléculas se detengan en posiciones muy específicas dentro de las terrazas de Cu (69, 70, 72, 76, 100, 101).

Para el recubrimiento de una capa, la superficie está completamente cubierta con moléculas y si se sigue aumentando el recubrimiento éstas crecen sobre la capa anterior sin presentar un orden claro y con el anillo paralelo a la superficie (Figura 4.1 d)). En la Figura 4.1 c) se muestra el resultado tras someter a un proceso de calentamientos

4. CONFORMACIÓN SUPERFICIAL POR MEDIACIÓN MOLECULAR: H₂PC EN Cu(110)

leves a temperaturas en torno a 380 K a una muestra con un recubrimiento superior a una capa (Figura 4.1 d)). Se observa que las capas superiores se desorben quedando la monocapa sin cambios apreciables en la superficie. Este hecho se confirmará cuando estudiemos los efectos del calentamiento a través de los espectros de fotoemisión. En estas monocapas que permanecen tras la desorción se observa que las moléculas están localmente ordenadas en pequeños dominios, pero no existe un ordenamiento a gran escala (Figura 4.1 c). En la ampliación de la imagen se pueden observar con claridad cuatro máximos asociados a los cuatro bencenos laterales de la molécula. El ordenamiento local tiende a formar unidades cuadradas con un parámetro de red del orden de 1.3-1.5 nm. Esta variación del parámetro de red es debido a que las moléculas aún se están moviendo. A causa de la apariencia ruidosa de las imágenes solo podemos estimar que la altura de los escalones está en el rango de 1.2 -1.4 Å, en buen acuerdo con la altura estimada para un escalón en Cu(110), 1.28 Å.

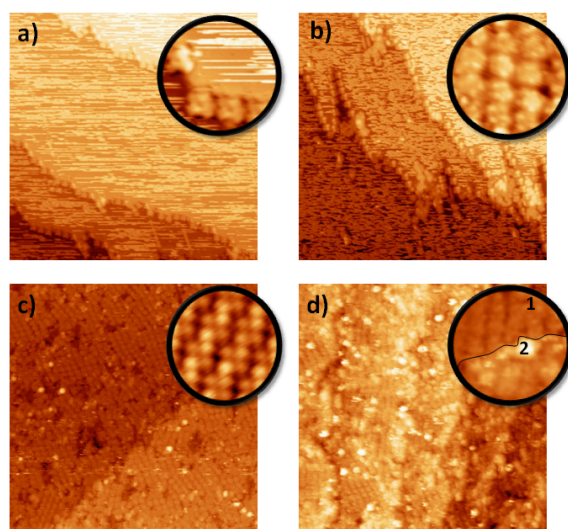


Figura 4.1: STM - Evolución con el recubrimiento de H₂Pc en Cu(110) - Imágenes de STM (60x60) nm² del aumento progresivo del recubrimiento: submonocapa a) y b), monocapa c) y más de una capa d). En las ampliaciones de las imágenes se muestran detalles de las moléculas en los escalones o situadas en las terrazas de forma ordenada. En la ampliación de la figura d) se identifican con 1 y 2 la primera y la segunda capas de moléculas. Las imágenes fueron medidas a voltajes negativos (estados ocupados) y a diferentes corrientes en el rango de 20–60 pA.

4.2 Evolución con el aumento del recubrimiento de H2Pc en Cu(110) a RT

Hasta ahora hemos visto que las moléculas en contacto directo con la superficie, a pesar de sentir una fuerte interacción molécula-substrato (como demuestran los espectros de fotoemisión discutidos más adelante, Figura 4.4), presentan una gran movilidad que va desapareciendo a medida que aumenta el recubrimiento dando paso a la formación de pequeñas áreas ordenadas de moléculas. A continuación vamos a discutir cuál es la disposición de dichas moléculas con respecto a la superficie.

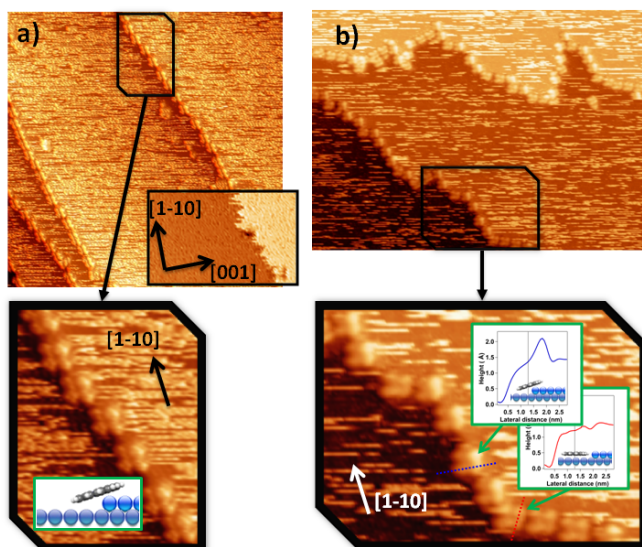


Figura 4.2: STM -Moléculas de H2Pc en los bordes e escalones de Cu(110)
- Imágenes de ejemplos del comportamiento de las moléculas en los escalones según su dirección. (a) $44 \times 44 \text{ nm}^2$, b) $53 \times 38 \text{ nm}^2$, $I_{\text{túnel}}=30\text{-}70 \text{ pA}$). En la imagen de la izquierda se ven escalones orientados principalmente en la dirección [1-10] e insertado se ve un escalón de Cu(110) limpio. En las ampliaciones se incluyen esquemas del modelo de absorción de las moléculas en los escalones, así como dos perfiles de las moléculas en los escalones en la dirección [1-10] (perfil azul) y en otra dirección (perfil rojo).

Si miramos en detalle las imágenes de la Figura 4.1 a bajos recubrimientos (a) y b)) vemos que a RT las moléculas en contacto con los escalones aparecen en dos configuraciones diferentes dependiendo de la orientación del escalón: unas parecen que presentan unos lóbulos más brillantes que los otros. La Figura 4.2 ilustra esta observación con dos imágenes y sus correspondientes ampliaciones. La Figura 4.2a muestra un escalón próximo a la dirección [1-10] completamente decorado con moléculas. En la parte in-

4. CONFORMACIÓN SUPERFICIAL POR MEDIACIÓN MOLECULAR: H2PC EN CU(110)

ferior de la imagen, hemos introducido una imagen de la muestra limpia de Cu(110) donde se puede apreciar el irregular borde de los escalones en la dirección [1-10] que podemos asociar con la incorporación y el abandono de los escalones por parte de los átomos de Cu. Las moléculas situadas en los escalones en la dirección [1-10] se absorben de tal forma que dos lóbulos parecen estar en la terraza superior (brillantes) y los otros dos en la inferior (oscuros), de forma similar a como les sucede a la FePc o la CoPc en superficies de Au (131, 132). La curva azul en el esquema incluido en la Figura 4.2b) representa el perfil en altura a lo largo de una molécula situada en un escalón [1-10]. La altura del escalón es de 1.3 Å (de acuerdo con la altura de un escalón de Cu en la cara (110), 1.28Å), la parte más brillante es 0.8 Å más alta que la terraza superior. Sin embargo, cuando los escalones se extienden a lo largo de otras direcciones de la superficie las moléculas aparecen con los cuatro lóbulos con una intensidad equivalente (Figura 4.2b), de forma similar a lo que sucede para CoPc en Cu(111) (133). El perfil insertado en la ampliación de la Figura 4.2b (el perfil rojo) demuestra que las moléculas situadas en la parte inferior del escalón son principalmente paralelas a la superficie (se midió una pequeña diferencia de 0.2 Å).

Para contrastar esta observación hemos acudido a la dependencia de los espectros de NEXAFS con la polarización para diferentes direcciones del haz incidente (es decir dependencia azimutal) para analizar la geometría de las moléculas. Los resultados para un recubrimiento menor que una monocapa evaporados sobre una superficie de Cu(110) a RT se muestran en la Figura 4.3a junto con la descomposición en componentes de los espectros. Al tener tan bajo recubrimiento las medidas presentan problemas a la hora de la normalización con respecto al fondo. Por ello, en el ajuste se ha introducido un fondo cuadrático *ad hoc* para intentar compensar la posible sobre corrección del fondo.

Basándonos en las medidas de STM de la Figura 4.1 proponemos un modelo para interpretar los espectros de NEXAFS, Figura 4.3b. De este modelo deducimos que habrá dos contribuciones diferentes a los espectros de NEXAFS dependiendo de la geometría de absorción, una de moléculas planas en las terrazas y otra de las inclinadas en los escalones. Si observamos los espectros mostrados en la Figura 4.3a vemos que las intensidades corresponden cualitativamente al modelo propuesto. Si irradiamos con el haz de fotones en incidencia rasante en la dirección [001] de la superficie cristalina obtendremos un máximo en la intensidad de la resonancia π^* cuando incidamos en la polarización *p* (curva azul) y un mínimo en polarización *s* (curva roja). Como hemos

4.2 Evolución con el aumento del recubrimiento de H2Pc en Cu(110) a RT

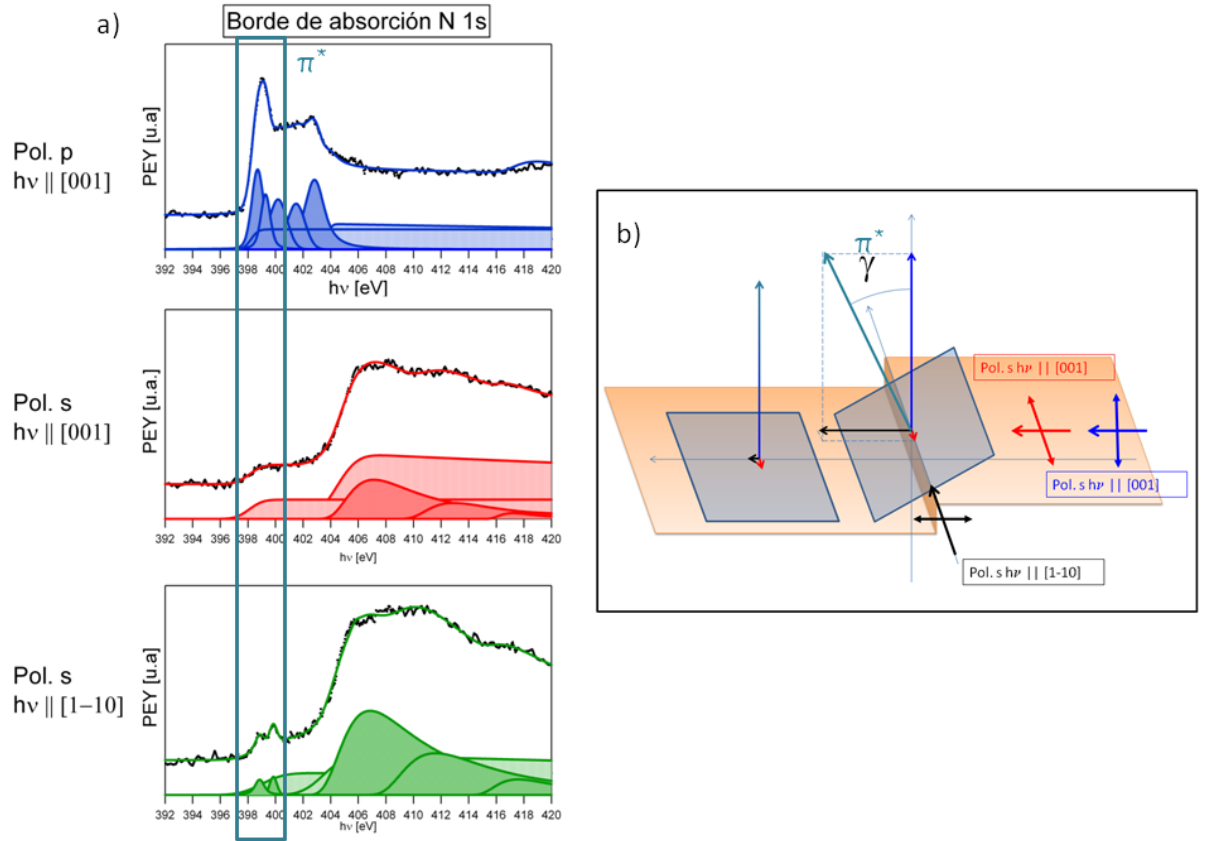


Figura 4.3: NEXAFS - Geometría de absorción para submonocapas de H2Pc en Cu(110) - a) Espectros del borde de absorción K del N medido en diferentes condiciones de polarización para el caso de evaporación submonocapa de H2Pc en Cu(110) a RT. b) esquema de la geometría de medida para ilustrar la configuración de las moléculas y la de la medida. Con el haz incidente en dirección [001] se realizaron medidas a ambas polarizaciones (s y p). Con el haz incidente en dirección [1-10] se realizaron medidas solo a polarización s.

4. CONFORMACIÓN SUPERFICIAL POR MEDIACIÓN MOLECULAR: H2PC EN CU(110)

indicado más arriba, la preferencia de las moléculas por colocarse en los escalones a lo largo de la dirección [1-10] hará que cierto número de moléculas estén inclinadas con respecto a la normal de las terrazas dando una pequeña contribución en la intensidad de la resonancia π^* cuando los fotones incidan en la dirección [1-10] en polarización s . Esto se ve en el espectro verde de la Figura 4.3a donde se distinguen dos picos en la zona de polarización p que no se distinguían cuando la luz incidía en dirección [001].

Gracias a que las resonancias de los NEXAFS están muy localizadas dentro de la molécula podemos utilizar lo ya expuesto en Sección 2.2.4 sobre dependencia angular de los NEXAFS para determinar la geometría de absorción. Allí se dijo que las moléculas se pueden reducir a modelos sencillos en los que los orbitales se representan por vectores o planos. La resonancia asociada a uno de estos orbitales moleculares 'vector' es máxima cuando la polarización de la luz incidente es paralela a dicho vector. Por lo tanto, medidas en distintas direcciones y polarizaciones nos permitirá estimar la orientación de dicho orbital y, mediante el modelo antes citado, la de la molécula. En la Figura 4.3 se ve que hay una gran diferencia en las intensidades de la región π^* entre los espectros medidos a polarización p y polarización s . Esto implica una fuerte dependencia angular que nos sugiere una tendencia clara a que las moléculas se adsorban con el macrociclo casi paralelo a la superficie. Podemos hacer una estimación del ángulo promedio que presentan las moléculas en la superficie utilizando los ajustes de la Figura 4.3a. Por la geometría de nuestro problema podemos utilizar las Ecs. 2.37, donde la componente paralela es la polarización p y la componente perpendicular la polarización s . Esto nos da un ángulo $\gamma \approx 21^\circ$. Este ángulo promedio en realidad da una estimación bastante inferior a la inclinación real de las moléculas en los escalones ya que las moléculas planas desplazarán la media hacia $\gamma = 0^\circ$.

Para obtener información sobre las interacciones química y electrónica de las moléculas absorbidas a RT en la superficie, recurrimos al estudio de las espectroscopías de XPS y NEXAFS. En la Figura 4.4 se muestran los espectros de N 1s y C 1s de las moléculas absorbidas sobre Cu(110) para recubrimientos por debajo y por encima de una monocapa.

La Figura 4.4 a) muestra el espectro de N 1s, bien conocido para el caso de ftalocianinas no metalizadas con dos contribuciones que indican la presencia de dos entornos químicos diferentes. Identificamos el pico situado en la energía de ligadura de 398.3 eV como $-N=$ (6 átomos, 4 aza y 2 imínicos) y la otra contribución en 399.6 eV como

4.2 Evolución con el aumento del recubrimiento de H2Pc en Cu(110) a RT

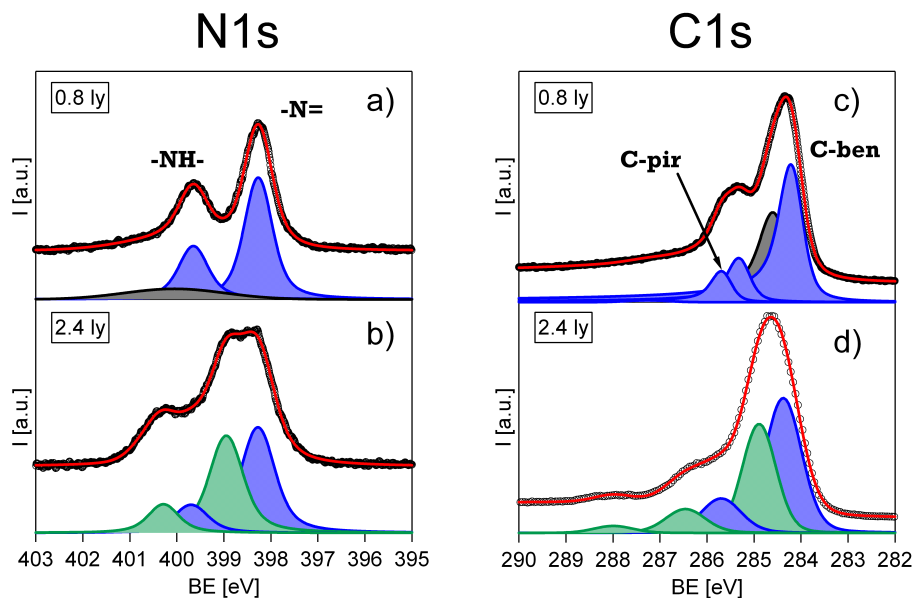


Figura 4.4: XPS - evolución con el recubrimiento de H2Pc en Cu(110) a RT
- Espectros XPS de la región N1s y C1s para los casos sub-monocapa [a) y c)] y super-monocapa [b) y d)]

N pirrólico (-NH-, 2 átomos). Además de estas estructuras asociadas a la fotoemisión directa podemos identificar una contribución no muy intensa pero ancha, en torno a 400 eV, que podríamos asociar a procesos secundarios como *shake-up* o dispersión inelástica.

Dado que la relación estequiométrica de los dos tipos de N en la molécula es de 6 átomos -N= frente a 2 pirrólicos, experimentalmente la relación de intensidades de las dos contribuciones en el pico de N1s debería ser de 3:1. Sin embargo, la relación que hemos encontrado en los diferentes experimentos realizados siempre ha sido significativamente más baja, 2.0:1. Aunque considerásemos la contribución de los efectos secundarios como proveniente exclusivamente de los N-imínicos, seguiríamos obteniendo un valor por debajo de los esperado. Esta sobrepoblación de átomos en un entorno equivalente al pirrólico podría explicarse con la presencia de interacciones intermoleculares por puentes de H como las descritas en la Sección 3.3. En este caso no tenemos espectros medidos a baja temperatura para confirmar si dicho pico aumenta al bajar la temperatura. A temperatura ambiente, donde la movilidad de las moléculas es alta, el efecto es pequeño.

A diferencia de lo que ocurriera con las moléculas de H2PPIX a temperatura am-

4. CONFORMACIÓN SUPERFICIAL POR MEDIACIÓN MOLECULAR: H2PC EN CU(110)

biente estas moléculas no se metalizan con los átomos de la superficie y de ahí que aún seamos capaces de distinguir los dos entornos químicos distintos de los átomos de N en las moléculas vacías. Para el caso en el que depositamos más de una capa, en este caso 1.5 capas, obtenemos un espectro como el mostrado en la Figura 4.4b). Este espectro puede descomponerse en cuatro contribuciones que hemos asociado dos a dos e identificado como las contribuciones al espectro de las dos diferentes capas, en azul la primera capa en contacto con la superficie y en verde la contribución de las capas superiores. La diferencia en los valores para la energía de ligadura es producida por el apantallamiento que sufren las moléculas de la primera capa por los estados superficiales del sustrato. En este caso, sí que obtenemos un ajuste con las contribuciones de los distintos entornos químicos en la relación esperada, tanto para la capa en contacto con la superficie como para la siguiente. Esto nos sugiere que la relación atípica del caso anterior solo sea achacable a las circunstancias de sub-monocapa.

En las Figuras 4.4c) y d) se presentan los espectros de las regiones de C1s de los dos casos. Queremos hacer notar que estas medidas no son tan esclarecedoras como las del N1s por dos motivos: 1) la estructura propia de la región es más compleja y 2) existe una presencia conocida de contaminación por perileno (durante el experimento en el sincrotrón existía una contaminación residual de moléculas de perileno en la campana). Siguiendo la asignación de picos que hace Alfredsson *et al.* (134) para el caso de una capa gruesa vemos que podemos definir dos entornos químicos diferentes: los átomos de C que forman los cuatro anillos bencénicos (C-ben) medidos en 285.0 eV y los átomos de C que forman los anillos pirrólicos (C-pir) medidos en 286.3 eV. A estos hay que añadir los correspondientes 'shake-ups', S-ben en 286.6 eV y S-pir en 288.3 eV. Teniendo esto en cuenta y considerando el apantallamiento por la superficie, podemos descomponer el espectro mostrado en la Figura 4.4c), obteniendo las siguientes asignaciones: C-ben en 284.2 eV, C-pir en 285.3 eV, S-ben en 285.6 eV y S-pir en 287.6 eV. Además hay una contribución adicional en 284.6 eV que identificamos con el único pico del perileno (135). Se ve claramente que el efecto del apantallamiento supone un desplazamiento de todos los picos a menores energías de ligadura. Si ahora observamos el caso de más de una capa, Figura 4.4d), encontramos un fenómeno similar al de la región del N1s. Podemos interpretar la descomposición del espectro como la suma de dos contribuciones bien diferenciadas: la de la capa en contacto con el sustrato desplazada a menores energías

4.2 Evolución con el aumento del recubrimiento de H2Pc en Cu(110) a RT

de ligadura y la de las capas superiores que presentan mejor acuerdo con la posición de los picos de las referencias.

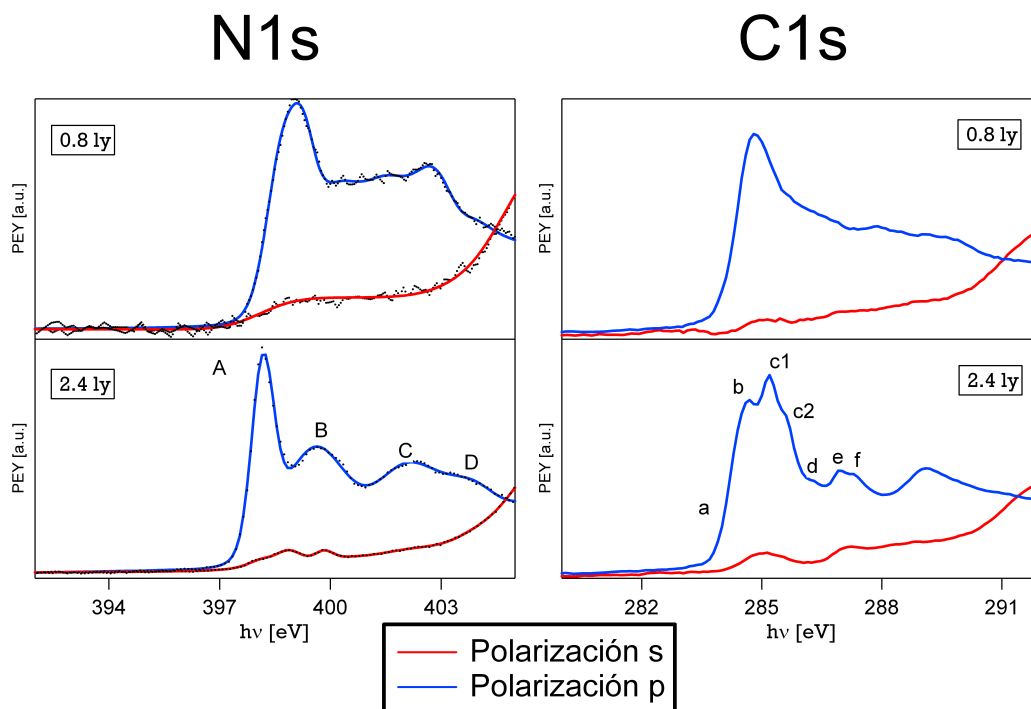


Figura 4.5: NEXAFS - Evolución con el recubrimiento de H2Pc en Cu(110) a RT - Espectros del borde K de absorción N y C para los recubrimientos sub-monocapa (paneles superiores) y super-monocapa (paneles inferiores) medidos a dos polarizaciones (polarización p espectros azules y polarización s espectros rojos).

La Figura 4.5 muestra los espectros NEXAFS a dos polarizaciones, s y p, del borde de absorción del N 1s y C 1s para experimentos desarrollados con recubrimientos equivalentes a los mostrados en la Figura 4.4. Dado que, por geometría del problema, la región π^* solo se aprecia para espectros en polarización p (curvas azules, Figura 4.5), serán de éstas de las que intentaremos extraer información sobre los estados desocupados. Si nos fijamos primero en los espectros para la absorción en N 1s, panel de la izquierda, encontramos que el espectro para el caso del recubrimiento de más de una capa concuerda bastante bien con trabajos anteriores sobre la estructura electrónica de la H2Pc depositada en diversos sustratos, semiconductores (óxido de Ti dopado con F,FTO) (134) y metálicos(Ni₃Al(111) y Ag(111)) (136). Este espectro presenta cuatro picos que hemos nombrado (A-D) en analogía con los trabajos de Kera et al. (136) y

4. CONFORMACIÓN SUPERFICIAL POR MEDIACIÓN MOLECULAR: H2PC EN CU(110)

los podemos identificar siguiendo los cálculos teóricos basados en la orbitales virtuales mejorados. En la Tabla 4.1 reproducimos las asignaciones que gracias a dichos cálculos hacen Kera *et al* (137).

Pico	EB (eV)	Designación		
		-N= (imínico)	-N= (aza)	-NH (pirrólico)
A	397.9	LUMO+1 (π^*)		
	398.3		LUMO (π^*)	
No resuelto	399.0		LUMO+1 (π^*)	LUMO+1 (π^*)
B	399.7	(π^*)		
	400.3		(π^*)	
C	401.6	(π^*)	(π^*)	(π^*)

Tabla 4.1: Interpretación de las resonancias encontradas en el borde de absorción del N 1s para H2Pc - Adaptación de la asignación hechas por Kera *et al.* (137) las resonancias debidas a la absorción de rayos X para el nivel interno N1s para la molécula de ftalocianina de ftalocianina. Las letras identificativas son las asignadas en la Figura 4.6.

Si ahora comparamos con el espectro situado encima, que corresponde al caso en que el recubrimiento es menor que una capa, vemos que hay importantes modificaciones: i) El pico A que hemos asignado a dos contribuciones, transiciones a orbitales vacíos desde los N aza periféricos e imínicos (ver Tabla 4.1 y Figura 4.6) parece sufrir un corrimiento hacia mayores energías de fotón y es bastante más ancho; ii) entre el pico A y el C aparece una región donde los picos son indistinguibles; iii) el pico D desaparece.

Estos cambios los atribuimos a que la interacción con la superficie que probablemente está modificando la distribución energética de los orbitales moleculares, además de reducir el tiempo de relajación lo que hará que los picos se ensanchen, haciéndolos indistinguibles.

De igual manera hemos comparado el espectro de absorción del C 1s para el caso de recubrimiento mayor que una capa, Figura 4.5 panel derecho espectro inferior. A pesar de los problemas de contaminación citados antes, hemos encontrado una concordancia muy buena con el espectro de alta resolución medido por Kera *et al.* (137). En este caso también hemos adaptado las asignaciones de los picos y las mostramos en la Tabla 4.2. Los cálculos incluían hasta 8 entornos químicos distintos para los átomos de C, haciendo su interpretación muy compleja. Cabe resaltar que los picos designados en la Figura 4.5 como c1 y c2 son resultado principalmente de las transiciones de los estados

4.2 Evolución con el aumento del recubrimiento de H2Pc en Cu(110) a RT

internos 1s de los átomos de los fenilos a orbitales vacíos π^* altos. Si ahora comparamos para la situación de bajo recubrimiento (Figura 4.5 panel derecho espectro de arriba) vemos que presenta un efecto similar al caso del N, los picos parecen ensancharse y los niveles de energía se corren, convirtiendo la región π^* en un continuo donde las distintas transiciones no son distinguibles. La Figura 4.6 muestra los distintos entornos de los átomos de N y C en la H2Pc.

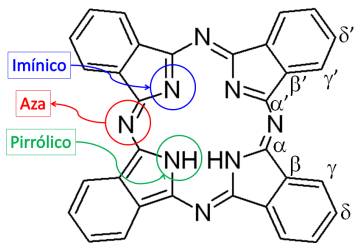


Figura 4.6: Asignación de las distintas posiciones

Pico	EB (eV)	Designación							
		α (CN:pir)	α' (CN:pir)	β (CC:fen)	β' (CC:fen)	γ (CH:fen)	γ' (CH:fen)	δ (CH:fen)	δ' (CH:fen)
a	283.6				LUMO (π*)		LUMO (π*)		LUMO (π*)
b	284.2	LUMO (π*)	LUMO (π*)	LUMO,L+1 (π*)		LUMO,L+1 (π*)	LUMO,L+1 (π*)	LUMO,L+1 (π*)	L+1 (π*)
c1	284.8	L+1 (π*)	L+1 (π*)			(π*)	(π*)		
c2	285.2				(π*)			(π*)	(π*)
d	285.2			(π*)				(π*)	
e	286.5	(π*)	(π*)		(π*)				(π*)
f	287.0	(π*)	(π*)	(π*)	(π*)	(π*+σ*)	(π*+σ*)	(π*+σ*)	(π*+σ*)

Tabla 4.2: Interpretación de las resonancias encontradas en el borde de absorción del C 1s para H2Pc - Adaptación de los cálculos teóricos hechos por Kera et al. (137) a las resonancias debidas a la absorción de rayos X para el nivel interno C 1s para la molécula de ftalocianina. Las letras identificativas son las asignadas en la Figura 4.6.

4.3. Metalización directa de H2Pc inducida por calentamiento.

En este apartado vamos a estudiar si las moléculas de H2pc se metalizan y a que temperatura lo hacen. A diferencia de lo que hemos visto en el caso de las moléculas de porfirinas de H2PPIX, las moléculas de H2Pc no se metalizan a RT con la superficie de Cu. De ahí que a RT los espectros de fotoemisión del N 1s (Figura 4.4) presenten las dos componentes esperadas para moléculas vacías: N imínicos y N pirrólicos. En la Figura 4.7 mostramos la evolución que sufre la región N1s del espectro de XPS de las evaporaciones de H2Pc a RT (espectros azules) cuando las superficies se calientan a $T > 450$ K (espectros rojos). Es importante destacar que esta evolución está directamente comparada con la referencia de la molécula CuPc que depositamos en la superficie Cu(110) (la línea punteada en las figuras). Además en esta figura hemos recogido los distintos casos para recubrimientos por debajo y por encima de la monocapa.

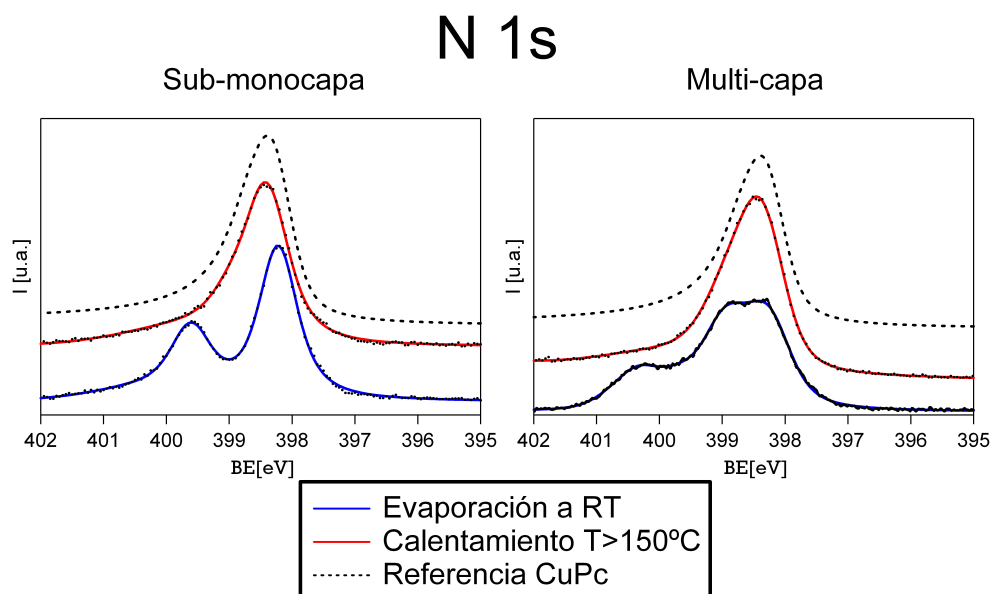


Figura 4.7: XPS - Metalización de la H2Pc en Cu(110) - Espectros de XPS del nivel interno la región N1s de las moléculas de H2Pc tras la evaporación a RT (espectros azules), tras su calentamiento a $T > 450$ K (rojos) y la comparación con la molécula de CuPc evaporada sobre el Cu(110) (espectros negros punteados). A izquierda y derecha se presentan los espectros para recubrimientos menores y mayores de una capa respectivamente.

En la figura de la izquierda, como se indica, vemos el caso sub-monocapa. Los dos

4. CONFORMACIÓN SUPERFICIAL POR MEDIACIÓN MOLECULAR: H2PC EN CU(110)

picos que observamos a RT, -N= y -NH-, se transforman en un solo pico más ancho y asimétrico que vemos coincide plenamente con la referencia de CuPc. La mayor anchura de este pico sencillo comparado con el primer pico imínico de la molécula vacía a RT la achacamos a la presencia de dos picos, en principio de igual intensidad:

- 1) los 4 átomos de N formando el enlace de coordinación con el átomo de Cu en el centro del anillo tetrapirrólico, y
- 2) los 4 átomos N externos (aza) que se verán afectados en menor medida por la presencia del átomo de Cu.

Si ahora nos fijamos en el caso de la multicapa, figura de la derecha, vemos que tras el calentamiento también el espectro se transforma coincidiendo con la referencia de CuPc. Recordar que al calentar por encima de 380K (como veíamos en la Figura 3.1) lo que nos queda en la superficie es una monocapa y ésta es la que está totalmente metalizada al llegar a 450K. A temperaturas por debajo no hemos visto que se produzca el cambio y éste es estable hasta temperaturas de calentamiento de 600K, lo que demuestra que la metalización es completa a temperaturas en torno a 450K.

La metalización también se refleja en los cambios observados en los espectros de NEXAFS. En la Figura 4.8 se muestran la evolución de los espectros tras un calentamiento a $T > 450$ K para la evaporación submonocapa (izquierda) y para una evaporación de más de una capa (derecha). Al igual que en el caso de los XPS se ha incluido la medida de referencia de la molécula CuPc. En estas figuras solo se ha tenido en cuenta las medidas a polarización p dado que por el dicroísmo geométrico la información asociada a las resonancias de los orbitales π^* solo es apreciable a dicha polarización. En ambas figuras se observa una clara evolución hacia el espectro de la CuPc, línea punteada.

4.4. Conformación de la superficie con el calentamiento

Se ha visto como las moléculas complejas como la ftalocianina, hexa-*tert*-butyl-decacycene o el C_{69} (138) y (139–142) pueden inducir una reconstrucción de las superficies de los metales acompañada de un transporte de masa en un gran rango espacial. La reconstrucción es a menudo dirigida por las interacciones cooperativas

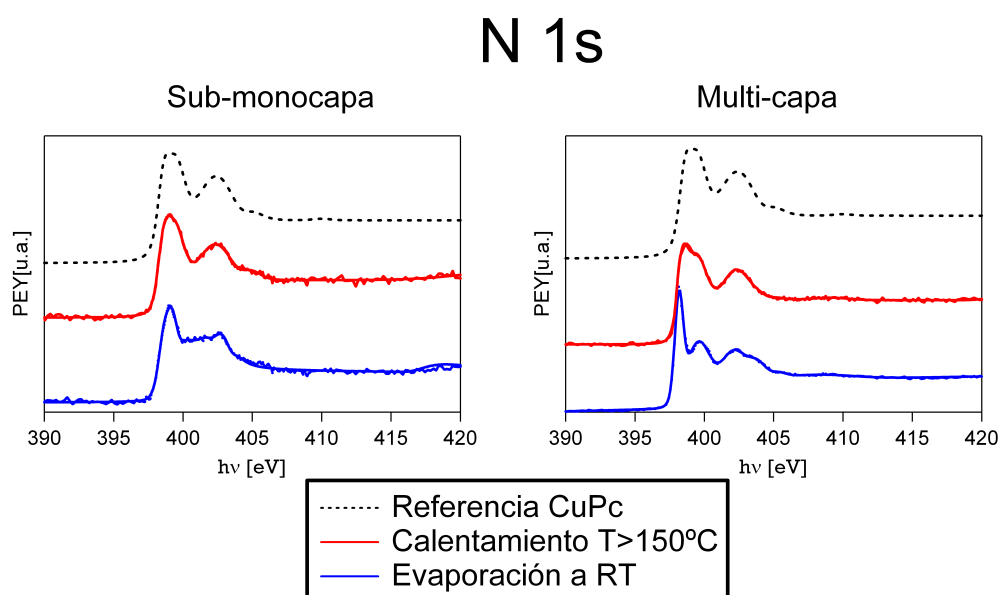


Figura 4.8: NEXAFS - Metalización de H2Pc en Cu(110) - Espectros de NEXAFS del borde de absorción N 1s de las moléculas de H2Pc tras la evaporación a RT (espectros azules), tras su calentamiento a T>450K (rojos) y la comparación con la molécula de CuPc evaporada sobre el Cu(110) (negros). A izquierda y derecha se presentan los espectros para recubrimientos menores y mayores de una capa respectivamente.

4. CONFORMACIÓN SUPERFICIAL POR MEDIACIÓN MOLECULAR: H2PC EN CU(110)

molécula-substrato en las que intervienen un gran número de moléculas y no está directamente relacionada con la forma de cada molécula individual. Esta reconstrucción de la superficie del sustrato inducida por las moléculas es la que vamos a discutir a continuación, analizando los cambios observados en la superficie de H2Pc en Cu(110) con la temperatura. En el proceso de calentamiento de las superficies, además de la metalización que acabamos de discutir, las moléculas inducen una reconstrucción a muy largo alcance de la superficie como vamos a estudiar en detalle en este apartado.

Para el caso de las H2Pc sobre Cu(110), hasta una temperatura en torno a 380 K, no hemos visto cambios significativos en el aspecto de las imágenes de STM aparte de la desorción de las multicapas, de acuerdo con lo que veíamos en fotoemisión, donde no cambiaban los espectros a temperaturas menores de 450K. Para temperaturas de calentamiento entre 380 K y 450 K las terrazas comienzan a cambiar. Un ejemplo de estos cambios se muestra en la Figura 4.9. La Figura 4.9a muestra el aspecto de la superficie con un recubrimiento en torno a una monocapa de H2Pc en Cu(110) tras el calentamiento de la superficie a $T > 450\text{K}$. En el interior de las terrazas las moléculas presentan una tendencia a organizarse formando líneas con una orientación próxima a la dirección [1-10]. Una imagen ampliada de las organizaciones de las moléculas en las terrazas de Cu(110) tras el calentamiento se muestra en la Figura 4.9.

En paralelo a la formación de las filas, el perfil de los escalones comienza a tomar forma de dientes de sierra (138, 143–147). Este proceso de modificación inducido por las moléculas en los bordes de los escalones fue observado incluso antes del calentamiento. En la parte inferior de la Figura 4.1b, y que ahora se presenta aumentado en la Figura 4.9, ya se observan a RT deformaciones en la estructura de los escalones. Los escalones en ambos casos (RT y $T > 450\text{K}$) están decorados por moléculas inclinadas apoyadas sobre el borde.

Hay varios trabajos previos analizando el faceteado inducido en la superficie Cu(110) por moléculas de pequeño tamaño (como ácidos) (143, 144, 146–153) o más grandes como hidrocarburos poliaromáticos con y sin funcionalizar, PTCDA (154), $C_{90}H_{98}$ (125), $C_{108}H_{104}$ (126, 138, 155–157) o fulerenos C_{60} (139–142, 158). Igualmente, se ha visto que las moléculas de ftalocianina inducen nuevas estructuras superficiales en otros sustratos como las moléculas de CuPc en Ag(110) (138) o en Au(110) (159).

La estabilidad termodinámica de las superficies está gobernada por el equilibrio de diferentes contribuciones a la energía: la energía libre de la faceta, la energía de crea-

4.4 Conformación de la superficie con el calentamiento

ción de escalones, la interacción escalón-escalón, etc. Cualquier cambio en las variables internas, como por ejemplo la temperatura, puede alterar las contribuciones relativas de cada uno de esos términos energéticos, lo que puede dar como resultado la creación de facetas. Una superficie en principio plana puede transformarse en una estructura con un perfil regular tipo 'pico-valle'.

Otra variable externa que puede modificar ese equilibrio es la presencia de adsorbatos en la superficie. Las interacciones entre las distintas moléculas y las moléculas con el sustrato junto con la energía de relajación de la superficie juegan un importante papel en la forma final de la superficie. Por tanto, las inestabilidades en la orientación de la superficie pueden surgir de la preferencia de ciertas geometrías de absorción para moléculas o simplemente impurezas, provocando la formación de facetas en la superficie o una intensa reconstrucción. La interacción entre moléculas orgánicas complejas y superficies cristalinas ha sido estudiado en profundidad para el desarrollo de aplicaciones en nanoelectrónica y nanomecánica (128, 129, 160–163).

La formación de facetas y reconstrucciones inducidas por adsorbatos orgánicos es un fenómeno relativamente complejo. Debido a la presencia de diferentes grupos funcionales, pueden surgir múltiples configuraciones moleculares estables en el mismo sustrato simplemente variando ligeramente las condiciones experimentales. En los metales de transición las moléculas interaccionan con mayor intensidad con los átomos más expuestos, los que se encuentran en los escalones y las curvas (kinks), produciendo facetado o reordenamiento superficial. Los escalones conformados en "dientes de sierra" son habitualmente encontrados como una consecuencia de la preferencia en la absorción de moléculas en ciertas posiciones en los bordes de los escalones (143–147, 149).

Lo que es relevante del caso de la H₂Pc es lo que sucede a temperaturas superiores a 450K. Al superar dicha temperatura en el calentamiento ocurren dos hechos significativos:

- 1) las moléculas se metalizan con los átomos de la superficie formando CuPc, y
- 2) tiene lugar un conformado completo de toda la superficie de Cu(110).

A $T > 450$ observamos una estructura bidimensional en toda la superficie. La nueva estructura se extiende a grandes regiones de la superficie, como se ilustra en las imágenes de STM de gran tamaño (240x240 nm²) mostradas en la Figura 4.10. En esta imagen, y en la ampliación que se muestra junto a ella de 100x100 nm², se puede

4. CONFORMACIÓN SUPERFICIAL POR MEDIACIÓN MOLECULAR: H2PC EN CU(110)

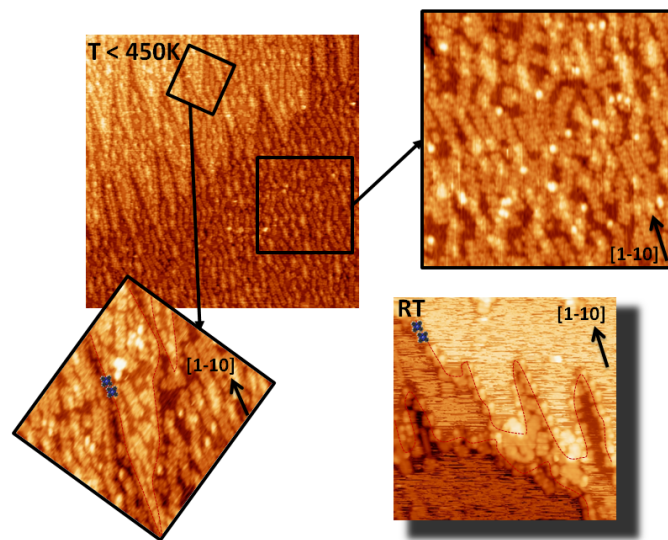


Figura 4.9: STM - Calentamiento a $T \approx 450\text{K}$ del sistema de H2Pc en Cu(110) - Imagen de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ y dos zooms de una capa de H2Pc en Cu(110) calentada a T en torno a 400K (20pA, -910V). Abajo a la derecha se ha insertado un detalle ($30 \times 30 \text{ nm}^2$) de los cambios en la forma de los escalones que se observan a RT ($I_{\text{túnel}} = 40 \text{ pA}$, $V_{\text{túnel}} -900 \text{ mV}$).

4.4 Conformación de la superficie con el calentamiento

observar una estructura como de líneas casi paralelas a la dirección $[1-10]$. Mirando en detalle estas líneas se pueden distinguir los cuatro lóbulos de las moléculas, dos de ellos más brillantes. Fijándonos en detalles, como en el que se muestra en la ampliación en la derecha de la Figura 4.10, se ve que las moléculas se encuentran inclinadas sobre el borde de los escalones (como discutíamos anteriormente). Esto parece indicar que entre las moléculas se forma un canal de átomos de Cu. Parece que las moléculas modifican la estructura plana de la superficie y hacen que se forme una superficie rugosa pero ordenada que estudiamos a continuación.

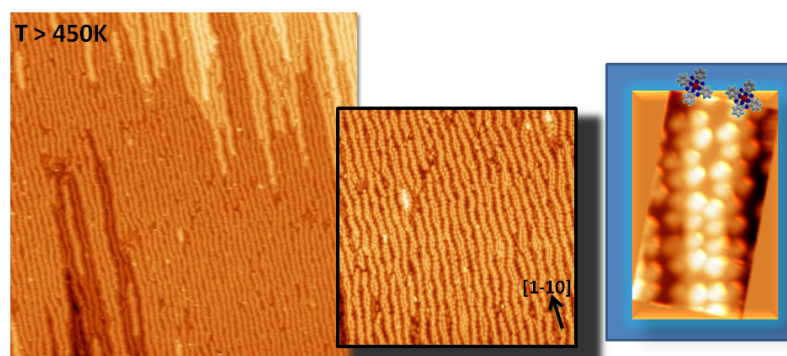


Figura 4.10: STM - Reestructuración de la superficie de Cu. - Ejemplo de las imágenes de STM de $230 \times 230 \text{ nm}^2$ de una capa de H₂Pc en Cu(111) calentada a T superior a 450K. Junto a la imagen se muestra un aumento de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ y un detalle de la organización de las moléculas formando canales de Cu por debajo de ellas ($I_{\text{túnel}} = 80 \text{ pA}$, $V_{\text{túnel}} = 960 \text{ mV}$).

La Figura 4.11 muestra un detalle de una de las terrazas donde podemos analizar en detalle tanto el tamaño de las filas como la altura de las estructuras que se forman. Como se muestra en la parte derecha, existe una periodicidad clara de las estructuras. En media, la periodicidad en la dirección $[001]$ es 4.1 nm , como ilustran tanto el perfil de la parte inferior de la imagen como la transformada de Fourier superpuesta. Como se ve en el perfil, la estructura periódica es una disposición de escalones casi paralelos que van arriba y abajo y alcanzan longitudes de varios miles de Å. Las tiras están casi

4. CONFORMACIÓN SUPERFICIAL POR MEDIACIÓN MOLECULAR: H₂PC EN Cu(110)

paralelas a la dirección [1-10].

La determinación de la altura de las estructuras que se forman entre las moléculas, y la confirmación de que dichas estructuras están todas en el mismo plano, la obtenemos de zonas de la superficie que no quedan completamente cubiertas de moléculas. Una de estas zonas se distingue en la parte izquierda de la figura. Por un lado, en la parte superior de la imagen se distingue una zona en la que aún no se ha formado la estructura de filas y en la que se ven dos terrazas de Cu. Al hacer un perfil, como el que se inserta en la Figura 4.11, se ve que la altura del escalón vuelve a ser 1.3 Å, como corresponde a un escalón monoatómico de Cu en la cara (110). Del mismo modo, en esta imagen se muestra una franja más oscura que va de la parte superior izquierda a la parte baja de la imagen. Una ampliación de dicha zona y un perfil en la misma demuestran que en estas zonas las moléculas están en dos alturas de terraza diferentes. La altura de los escalones entre ellas vuelve a estar de acuerdo con la altura esperada de los escalones monoatómicos de Cu.

Por tanto, las imágenes de STM revelan la gran reestructuración de la superficie de Cu(110) inducida por la presencia de las moléculas. Estas inducen la formación de filas de altura monoatómica de átomos de Cu, cuyo tamaño, extraído de las sucesivas imágenes de STM, es de entre 6 y 7 átomos de Cu de anchura (asumiendo para ello que la distancia entre átomos mantiene la distancia en la cara (110) en la dirección [001], es decir, 3.61 Å). Los esquemas en la parte inferior de la Figura 4.11 ilustra la posición de las moléculas y la de los canales de Cu.

Trabajos previos en esta superficie de Cu(110) ya habían enseñado pequeñas nanoestructuras formando canales o filas inducidas por la adsorción de moléculas. Moléculas como el $C_{90}H_{98}$, conocida como Lander (155, 164), han mostrado que a bajas temperaturas pueden actuar como plantillas, fabricando nanoestructuras metálicas en los bordes de los escalones de Cu(110). El proceso de reconstrucción producido por estas moléculas ha sido descrito en función de su estructura, que transforma una parte del escalón dándole una forma dentada de dos o tres átomos de Cu de ancho y entre siete y nueve de largo (125, 155). Un comportamiento similar al de las moléculas Lander fue discutido para una moléculas del grupo de las porfirinas, la Pt-di-tertiary-butylphenyl porphyrins (Pt-TBPP) en Au (110). Estas Pt-TBPP inducen la formación de unas pequeñas cadenas de Au bajo el anillo de las moléculas (165).

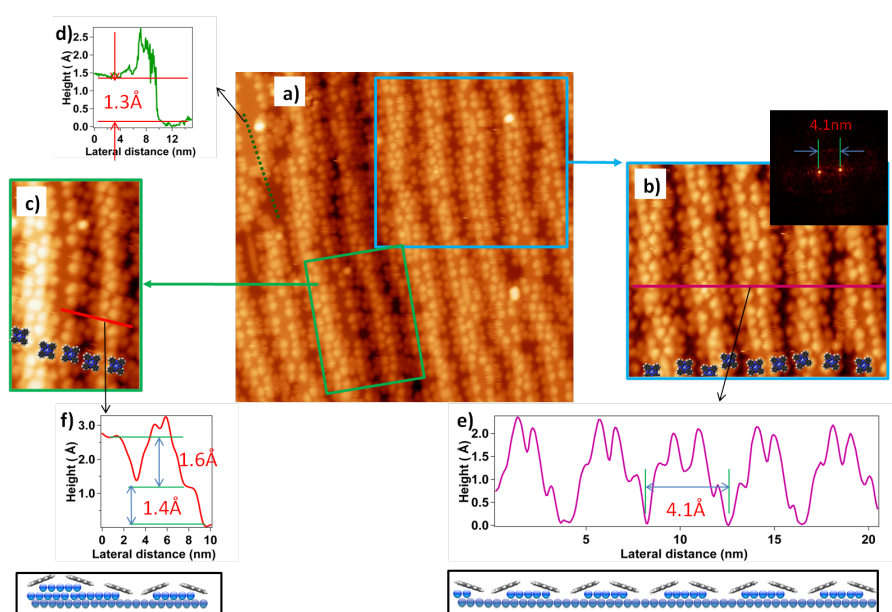


Figura 4.11: STM de conformado superficial debido a H2Pc - a) Imagen de STM (36.8×36.8)nm² de la superficie Cu(110) con una capa de moléculas H2Pc tras su calentamiento a $T > 450$ K. b) y c) Sendas ampliaciones de la imagen principal. d), e) y f) perfiles a lo largo de las líneas marcadas en las imágenes a), b) y c), respectivamente. g) Representación 2D de la inversa de la transformada de Fourier de la imagen. En la parte inferior se incluyen dos esquemas que representan la organización de las moléculas y de los átomos de Cu en las últimas capas.

4. CONFORMACIÓN SUPERFICIAL POR MEDIACIÓN MOLECULAR: H₂PC EN CU(110)

Este comportamiento es completamente diferente al que se había descrito anteriormente para las moléculas Lander o Pt-TBPP donde las moléculas hacían que crecieran estructuras alargadas a partir de los escalones por difusión de átomos de Cu sobre la superficie de Cu. Sin embargo en este caso parece que lo que está ocurriendo es que los bordes de los escalones están siendo modificados por la acción de las moléculas. Es más, los modelos para la difusión de átomos por la superficie de Cu(110) (166) que se han desarrollado en conjunción con los modelos clásicos para la dinámica de escalones (167, 168) no pueden explicar estas estructuras alargadas.

Al contrario que las Lander y que las Pt-TBPP, las ftalocianinas son moléculas planas, y los sustituyentes laterales no elevan el anillo central por encima de los escalones de las terrazas adyacentes. Este hueco habilitaba a los adátomos a colocarse bajo el anillo, quedando así más cerca de este minimizando con ello la energía del sistema ya que hacía que la molécula se deformara menos. En el caso de las ftalocianinas, sin embargo, no existe esta configuración tridimensional que permita la formación natural de un canal bajo la molécula.

En ambos casos las moléculas estaban evaporadas en recubrimientos muy bajos, mientras que en la imagen de las Figuras 4.9 y 4.10 el recubrimiento está cercano a la monocapa. El hecho de bajar el recubrimiento en nuestro caso hace que las estructuras no estén tan bien definidas. Únicamente los escalones se deforman pasando a tener una estructura cada vez más de diente de sierra. La Figura 4.12 a) muestra un escalón en forma de sierra decorado por moléculas que se ha obtenido tras el calentamiento a $T > 450\text{K}$ de una submonocapa de H₂Pc depositada sobre Cu(110). En conclusión, estas moléculas están dando lugar a una reorganización novedosa de la superficie que además es a muy largo alcance.

En este caso particular hay que tener presente a la vez que se reordenan los átomos en la superficie debido a la presencia de las moléculas, estas se metalizan, pasando a formar moléculas de CuPc. En principio se podría pensar que la auto-metalización es la responsable de esta organización. Para comprobarlo, evaporamos directamente moléculas de CuPc en la superficie y las calentamos en las mismas condiciones. También hemos visto que se forman las estructuras alargadas, como muestran las Figuras 4.12 b) y c). Por tanto, la reestructuración es un proceso independiente de la auto-metalización.

La determinación del ángulo que forman las moléculas con la normal a la superficie se puede extraer de las medidas de NEXAFS que se muestran en la Figura 4.13. En esta

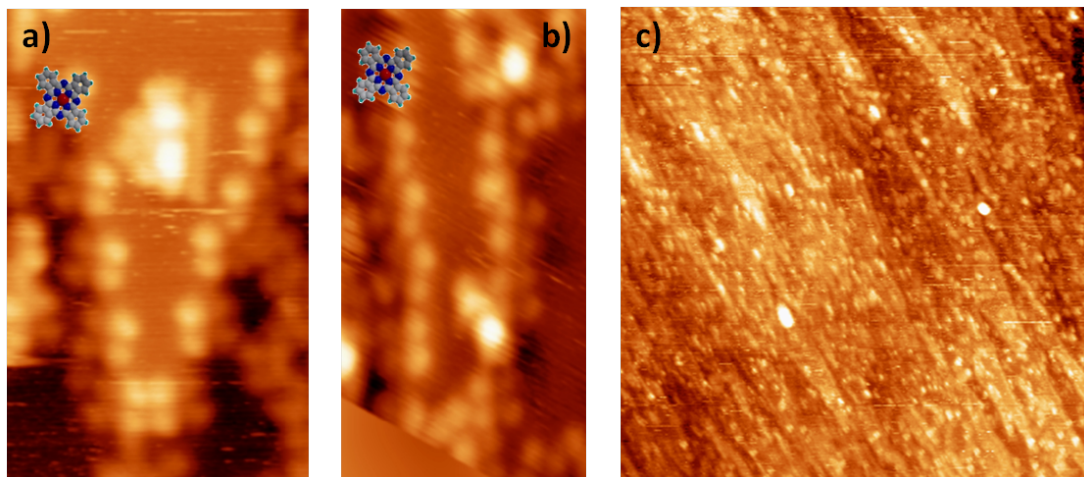


Figura 4.12: STM- Reestructuración a bajos recubrimiento de CuPc en Cu(110)
- Los paneles a) y b) son detalles de los escalones decorados para evaporaciones a bajo recubrimiento y calentamiento moderado de CuPc. a) se corresponde con CuPc obtenida tras autometalización en la superficie de Cu(110) y b) directamente evaporando CuPc en Cu(110). El panel c) muestra una imagen STM de grandes dimensiones ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) en la que se aprecia como los escalones se van alargando en una dirección determinada cuando lo que se evapora es CuPc.

figura se presentan tres casos: a) evaporación de H2Pc sub-monocapa y calentamiento a 150°C (rojo), b) evaporación de H2Pc superior a una capa y calentamiento a 200°C (azul), y c) evaporación de CuPc y calentamiento a 300°C (verde). Para cada uno de los casos se ha medido cambiando la dirección del haz de incidencia y para dos de ellos se ha rotado en la dirección azimutal. Como ya se comentó al mostrar la Figura 4.8, la polarización p indica que las moléculas de H2Pc se han metalizado debido al calentamiento. En lo tocante a la geometría, vemos que en todos los casos las moléculas presentan una inclinación con respecto a la normal que podemos estimar en $\gamma \approx 38^\circ$ para el caso de la sub-monocapa de H2Pc, $\gamma \approx 39^\circ$ para el caso de la deposición de más de una capa H2Pc y $\gamma \approx 25^\circ$ para el caso de la sub-monocapa de CuPc. Estos resultados concuerdan bien con la geometría observada para en las imágenes de STM y en los NEXAFS antes de calentar.

La principal diferencia con las medidas de NEXAFS para el caso de crecimiento a RT es que, en este caso, no se muestra una clara orientación azimutal de las moléculas. Si observamos los espectros (Figura 4.8) a polarización s ($\theta = 0^\circ$) vemos que en todos ellos aparece una pequeña componente en la resonancia principal. Esto, *a priori* parece

4. CONFORMACIÓN SUPERFICIAL POR MEDIACIÓN MOLECULAR: H2PC EN CU(110)

contradecir el modelo propuesto en la Figura 4.3 pero en realidad si nos fijamos en la orientación de las moléculas en los escalones en la Figura 4.9 y los comparamos con la orientación de las moléculas en la ampliación de la Figura 4.11, vemos que la reducción de las terrazas a crestas estrechas da mayor flexibilidad a la orientación de las moléculas fijadas en los escalones. Esa libertad en la orientación de las moléculas puede dar como resultado una orientación media distinta de la encontrada para el caso de sub-monocapa a RT.

4.5. Conclusiones

En este capítulo hemos estudiado los cambios químicos, la estructura electrónica y geometría de adsorción de H2Pc en la superficie de Cu(110). Además hemos registrado cambios importante en al geometría de la superficie causados por la interacción molécula-sustrato.

El primero de los ámbitos estudiados, la química superficial, nos ha revelado que la H2Pc a diferencia de las H2PPIX no presentan metalización a RT. En su caso es necesario un aporte energético (calentamiento a 450 K) para la activación de la reacción de coordinación con los átomos de Cu del sustrato. La molécula resultante de éste proceso se ha comparado con moléculas de CuPc sintetizadas por métodos convencionales, no revelando ninguna diferencia tanto en su estructura de niveles internos (XPS) como en su estructura electrónica de estado desocupados (NEXAFS).

Del análisis de la geometría de absorción vemos que la H2Pc, y en su caso la CuPc, presentan una clara preferencia por la adsorción en los escalones de la superficie que siguen la dirección cristalográfica [1-10]. Esta preferencia consideramos que es el factor fundamental para la formación de una novedosa estructura en forma de filas que implica la reestructuración de los átomos de Cu de la superficie. La posición de las moléculas en los escalones interfiere de manera crucial en la dinámica de difusión de éstos, provocando la formación de estructuras surcos pseudo-periódicos (~ 4 nm) en la dirección [001] y que, por tanto, se extienden a lo largo de la dirección [1-10] más de 200 nm.

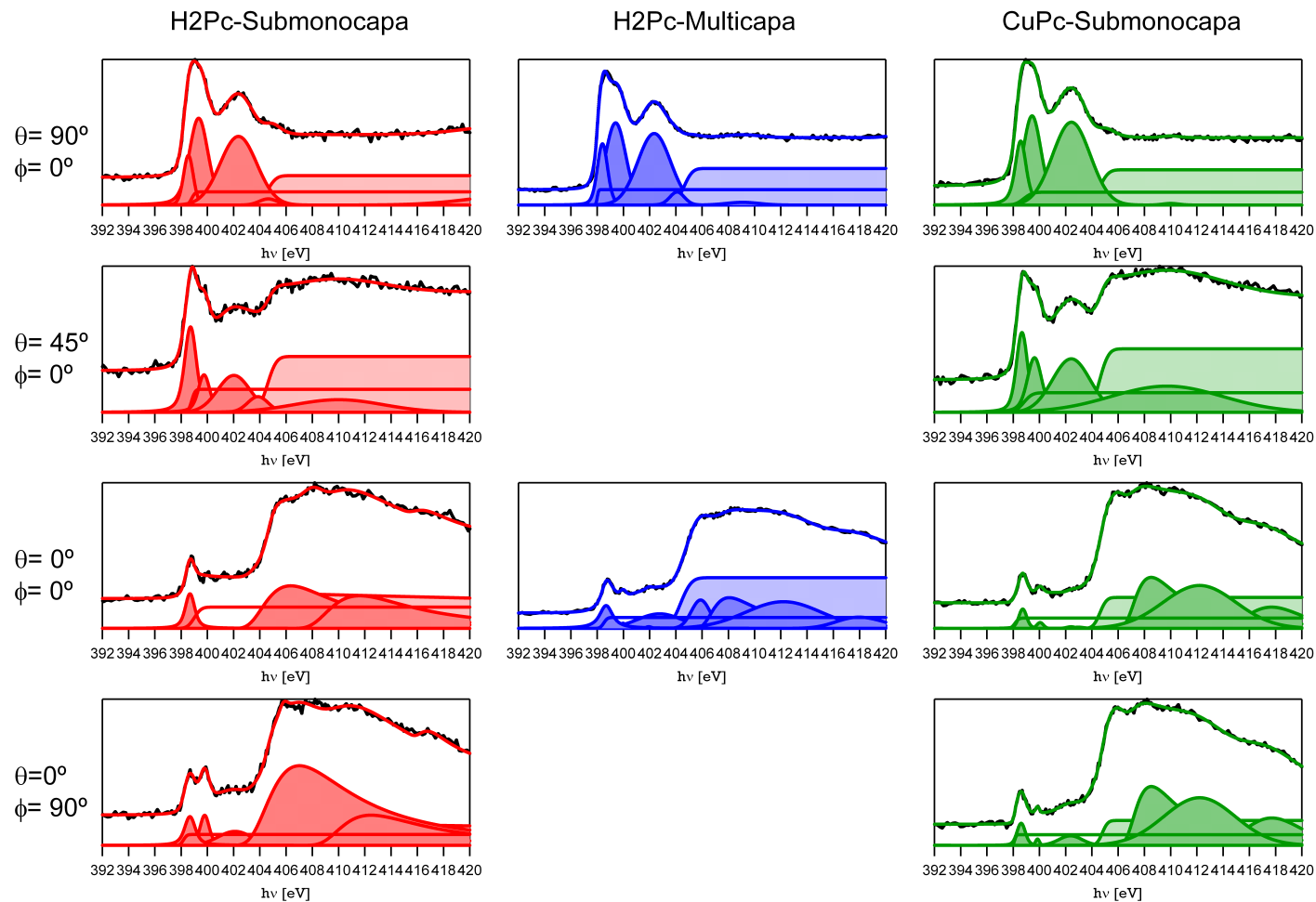


Figura 4.13: NEXAFS - Orientación de las CuPc en la superficie reestructurada - Medidas de NEXAFS del borde de absorción del N 1s a distintas orientaciones de incidencia. Comparamos los experimentos de sub-monocapa (rojo) y multicapa (azul) de CuPc obtenida a partir del calentamiento de H2Pc en Cu(110) con CuPc evaporado directamente en Cu(110) (verde). En esta figura hemos identificado θ como el ángulo que forma la dirección de la polarización lineal de la luz con la normal a la superficie de la muestra y ϕ como el ángulo azimutal medido desde la dirección del cristal [001] hacia la [1-10].

4. CONFORMACIÓN SUPERFICIAL POR MEDIACIÓN MOLECULAR: H₂PC EN CU(110)

5

Comportamiento de tetrapirroles de Zn en la superficie de Cu(110)

Contenido

5.1. Introducción	140
5.2. Diferencias entre altos y bajos recubrimientos.	141
5.2.1. Efecto de la superficie en los niveles internos.	142
5.2.2. Geometría de absorción	156
5.3. Efectos de la temperatura	162
5.3.1. Bajas temperaturas: efecto de la transferencia de carga local	162
5.3.2. Altas temperaturas: pérdida de ligandos.	165
5.4. Conclusiones	166

5. COMPORTAMIENTO DE TETRAPIRROLES DE ZN EN LA SUPERFICIE DE CU(110)

5.1. Introducción

En los dos capítulos anteriores hemos analizado el comportamiento de moléculas tetrapirrólicas vacías, sin metalizar, y cómo interaccionan química y físicamente con la superficie. Se han identificado varios cambios dependiendo de la temperatura a la que se encuentran los sistemas. A bajas temperaturas (LT) los recubrimientos multicapas de H2PPIX se agregaban por medio de puentes de H coordinados. A temperatura ambiente (RT) la H2PPIX se metalizaba dando lugar a CuPPIX y la movilidad adquirida con este cambio químico favorecía la formación de estructuras auto-ensambladas. Por último, a temperaturas superiores a 450 K la H2Pc se metalizaba con la superficie y, de forma aparentemente independiente a este proceso químico, se produce una reestructuración de la superficie del Cu(110) por medio de una injerencia en la dinámica de escalones.

Siguiendo con el estudio del comportamiento de moléculas organometálicas en superficies, estudiamos ahora la adsorción de metalotetrapirroles en Cu(110). El objetivo es hacer un análisis comparativo entre las moléculas metalizadas a partir de moléculas sublimadas sin metalizar que acabamos de estudiar y las evaporadas ya metalizadas. Para ello hemos elegido tres moléculas, ZnPPIX, ZnOEP y ZnPc (Figura 5.1), por varios motivos. Primero porque estas moléculas son las formas metalizadas de las que estudiamos previamente. Segundo porque estas moléculas tienen un átomo metálico diferente a la superficie para poder analizar los posibles cambios que puede sufrir en centro metálico. Tercero porque, desde el punto de vista de las aplicaciones, son las porfirinas y ftalocianinas con Zn las que están dando mejores resultados de eficiencia en células solares (17, 18).

Al hacerlo hemos visto que los grupos periféricos al anillo tetrapirrólico metalizado determinan la reactividad y la organización supramolecular de las moléculas en las superficies. A pesar de ello todas las moléculas poseen características comunes. En todas ellas pueden obtenerse multicapas desacopladas del sustrato pero requieren la formación de una capa inicial que actúa como barrera de difusión. Esta monocapa inicial presenta para todas ellas un comportamiento no esperado asociado posiblemente a un atránsferencia de carga localizada. Además, siguiendo un trabajo reciente realizado por Rienzo *et al.* (53) queríamos ver si se podríamos detectar una reacción de desmetalización del átomo central de Zn y una sustitución por los de Cu del sustrato debido a la

5.2 Diferencias entre altos y bajos recubrimientos.

fuerte reactividad que han demostrado las moléculas sin metalizar con la superficie de Cu. Esto podría afectar dramáticamente a procesos de fabricación.

Para alcanzar estos objetivos se realizaron experimentos de espectroscopía utilizando radiación de sincrotrón. Las medidas de XPS y NEXAFS fueron realizadas en la línea ALOISA en las instalaciones de radiación sincrotrón de Elettra.

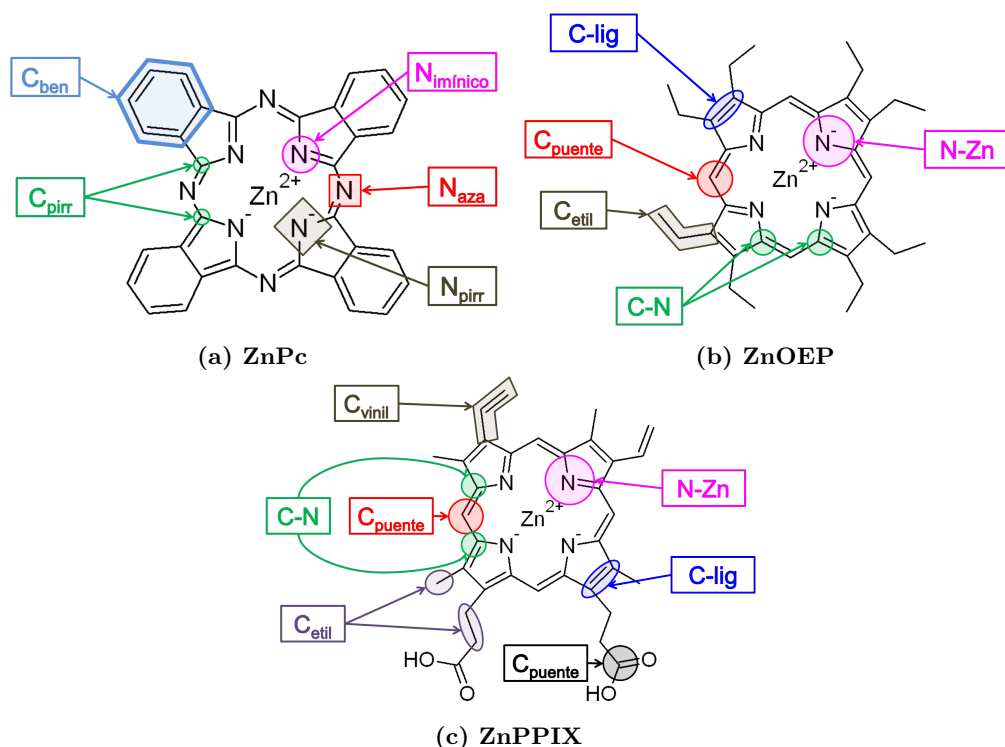


Figura 5.1: Zn-Tetrapirroles - Resumen de las tres moléculas utilizadas en este capítulo. Se incluye la asignación para cada átomo dependiendo de su entorno químico que se utilizará posteriormente en la discusión de los resultados.

5.2. Diferencias entre altos y bajos recubrimientos.

Es bien conocido que las moléculas adsorbidas en contacto directo con las superficies pueden presentar, en la mayoría de los casos, un comportamiento diferente al de las moléculas en las capas superiores ya que estas últimas no sienten la interacción con la superficie. Como se va a mostrar a continuación este es el caso. Las capas de moléculas de tetrapirroles presentan principalmente dos comportamientos cualitativamente distintos: las moléculas situadas en la interfase y las moléculas situadas en

5. COMPORTAMIENTO DE TETRAPIRROLES DE ZN EN LA SUPERFICIE DE CU(110)

las capas crecidas sucesivamente. Este comportamiento diferente para las moléculas en la multicapa y monocapa ha sido presentado de forma explícita para la H2Pc en el Capítulo 4. En general, las moléculas en las capas superiores se encuentran enlazadas por medio de fuerzas inter-moleculares débiles que no modificaran en exceso la estructura de la molécula y nos permitirá utilizarla como referencia para ver como se modifica la primera capa, la interfase.

5.2.1. Efecto de la superficie en los niveles internos.

Primero comenzaremos analizando los espectros de XPS. Como ya se ha visto en los capítulos anteriores, el análisis de los espectros de los niveles internos nos proporcionará la información del estado químico de cada átomo en la molécula. Comenzaremos analizando la molécula de ftalocianina para después discutir lo que ocurre en las dos porfirinas.

ZnPc

En la Figura 5.2 mostramos los espectros para los niveles internos más significativos de la molécula de ZnPc tanto para el caso de alto recubrimiento (a) como para bajo recubrimiento (b). El resumen con las diferentes contribuciones a los niveles internos del C 1s, N 1s y Zn 3p se presenta en las Tablas 5.1 y 5.2. En el panel superior de la Figura 5.2a, se muestra la región C 1s para alto recubrimiento junto con las distintas contribuciones obtenidas de los ajustes. Al igual que en las primeras medidas para la ftalocianinas (169), los espectros que hemos medido de esta región presentan tres máximos. El más intenso, indicado con el número 1 en la figura, está relacionado con los 24 átomos de C que forman los 4 anillos de benceno. La contribución número 2 viene de los 8 átomos de C que forman el anillo tetrapirrólico. La tercera componente situada a 1.9 eV de la número 2 está relacionada con una transición *shake-up* asociada con la transición de más baja energía $\pi \mapsto \pi^*$ que tiene lugar durante el proceso de fotoionización del principal canal de los átomos de C pirrólicos. Como se ha discutido ampliamente en trabajos anteriores (52, 170) estas componentes no son suficientes para ajustar bien la región y se necesitan otras dos componentes, las número 4 y 5. En principio, no parece que hubiera ninguna razón por la que los fotoelectrones provenientes de los átomos de C de los anillos de benceno no debieran tener asociado un proceso de pérdida de energía por las excitaciones $\pi \mapsto \pi^*$. Estos procesos deberían resultar en una contribución al

5.2 Diferencias entre altos y bajos recubrimientos.

espectro con una pérdida de energía cinética (aumento de la energía de ligadura) en el rango de 1.7-1.9 eV. En nuestro ajuste esta contribución viene representado por el pico número 4. El caso de la componente número 5 es más controvertido. En los trabajos de Papageorgiou *et al.* (170) sobre la estructura electrónica de la PbPc en altos recubrimientos encontraron que era necesaria la contribución del pico número 5 para la convergencia del ajuste. Allí se sugirió que el origen de este pico podría asociarse a la pérdida de energía por acoplamiento vibracional entre los estados inicial y final del proceso de ionización. Si nos fijamos en los datos mostrados en la Tabla 5.1 vemos que hay una diferencia en energía entre el pico 1 y el 5 de 0.37 eV que concuerda razonablemente bien con el valor medio obtenido por Børve *et al.* (171) de 0.42 eV para la frecuencia de vibración del modo longitudinal del enlace C-H.

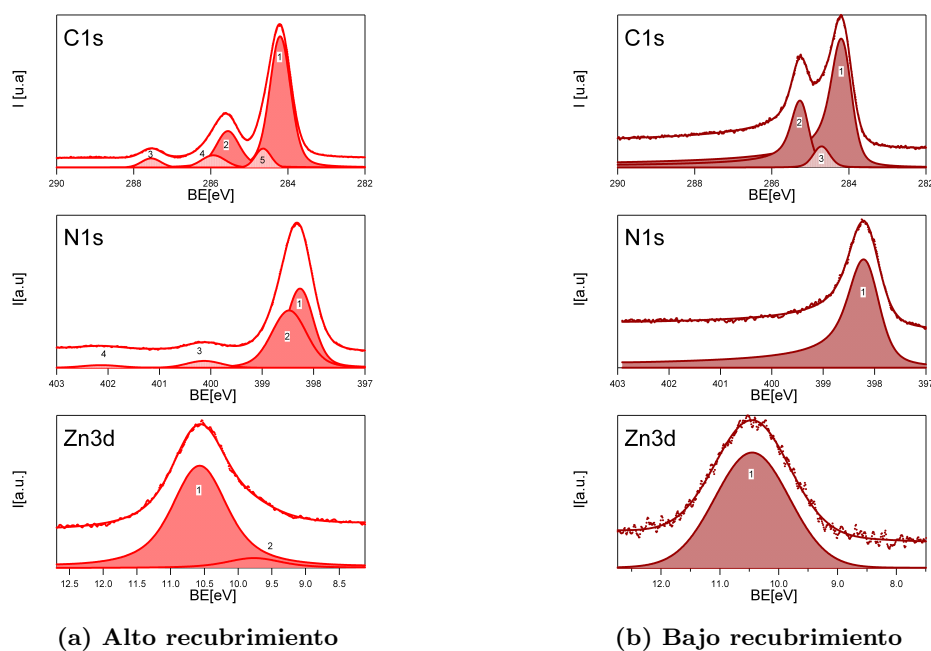


Figura 5.2: XPS - ZnPc en Cu(110) a RT - Espectros de fotoemisión de los niveles internos C 1s, N 1s y Zn 3d para de la molécula de ZnPc evaporada en Cu(110) a RT para alto (a) y bajo (b) recubrimiento.

Si ahora nos fijamos en el espectro para bajo recubrimiento situado en el panel superior de la Figura 5.2b vemos que la interacción con la superficie induce ciertos cambios en el espectro del C1s. A primera vista se aprecian tres cambios significativos: (i) el *shake-up* asociado a los átomos de C del anillo tetrapirrólico desaparece, (ii) la pico

5. COMPORTAMIENTO DE TETRAPIRROLES DE ZN EN LA SUPERFICIE DE CU(110)

número 2 se desplaza hacia energías menores y aumenta su intensidad en relación al pico número 1, y (iii) los picos parecen tener colas asimétricas, ajustándose mejor a un perfil de Doniach-Sunjić. Estos cambios los podemos justificar como resultado de una transferencia de carga desde la superficie a los orbitales libres de las moléculas y esta transferencia es ligeramente diferente dependiendo de la posición del átomo (porque el corrimiento es distinto para los C_{ben} y los C_{pirr}). Al ser estos el destino final de los electrones excitados, el *shake-up* estos no tendrían lugar. Además este exceso de carga produciría un mejor apantallamiento y por tanto una disminución de las energías de ligadura. Por último, la asimetría la entendemos como el resultado de fenómenos de dispersión inelástica de los fotoelectrones provenientes de los átomos de la molécula con la distribución de carga que se extiende más allá de la superficie metálica, debido a la distribución de Fermi en la superficie (172). Por último mencionar que el pico número 3 que para alto recubrimiento hemos asociado a un acoplamiento con un modo vibracional del enlace C–H sigue siendo necesario aunque ahora la diferencia en energía ha aumentado de 0.4 a 0.7 eV, lo que podría significar variaciones en los enlaces C–H por la interacción con el sustrato.

El espectro para alto recubrimiento de la región N 1s, panel central de la Figura 5.2a, muestra a primera vista tres picos, uno muy intenso a menores energías de enlace y otros dos muy débiles separados varios eV a mayores energías de enlace. La contribución más intensa la hemos asignado al proceso de fotoemisión desde el nivel 1s de los átomos de N. Ésta la descomponemos en dos componentes, el número 1 asignado a los átomos de N aza ($-N=$) y el número 2 para los átomos de N en el anillo tetrapirrónico (Zn–N). Las anchuras de los picos no son iguales: ~ 0.7 eV para los átomos de N enlazados con el átomo de Zn y ~ 0.5 eV para los átomos en el exterior del anillo. La diferencia en energías de ligadura es de 0.22 eV que concuerda con lo estimado por medido de cálculos DFT, 0.28 eV (170). La posición del pico metálico depende del átomo metálico situado en el centro de la molécula. Por ejemplo, para en caso de la CuPc ambos picos son indistinguibles (52), en cambio para la CoPc se ha encontrado una diferencia de energías de 0.48 eV (173) y para la FePc 0.3 eV (174).

La siguiente estructura según aumenta la energía de ligadura la hemos ajustado con un pico identificado como número 3. La hemos asociado a un *shake-up* por pérdida de energía equivalente a las descritas para los dos entornos químicos para los átomos de C y tiene una diferencia de energía de ligadura de 1.75 eV, lo que encaja bastante bien

5.2 Diferencias entre altos y bajos recubrimientos.

con el valor obtenido en el caso del C 1s. Esa diferencia en energías se ha considerado entre la posición del pico ajustado para el *shake-up* y el punto medio ponderado de los picos asociados a los niveles internos. Cabe destacar que para los átomos de N la intensidad relativa del *shake-up* es mucho menor, lo que indica que la eficiencia en el apantallamiento en el estado final depende de la posición del átomo dentro de la molécula. La estructura a mayor energía de ligadura y menor intensidad la hemos ajustado con el pico número 4. Nuestra interpretación del significado físico de este pico es que está asociado a procesos de *shake-up* a niveles superiores.

Si ahora nos fijamos en el espectro N 1s para el caso de bajo recubrimiento, Figura 5.2b panel central, vemos que ha ocurrido una transformación equivalente a la que discutimos antes para la región de C 1s. Los picos asociados a los *shake-ups* han desaparecido y en su lugar aparece una cola que asociamos a la interacción de los electrones con la banda de conducción de la superficie en su camino de escape del sólido. En este caso los picos se vuelven indistinguibles, con una anchura (FWHM) de 0.56 eV mientras que la anchura del pico para alto recubrimiento con dos contribuciones presenta una anchura equivalente de 0.8 eV. Los dos entornos químicos para los átomos de N mejoran su apantallamiento lo que se traduce en corrimientos hacia menores energías de ligadura, 0.3 eV los átomos de N pirrólicos y 0.1 eV los átomos de N aza. De nuevo indicando que la transferencia de carga está localizada en el centro del anillo.

Por último, en el panel inferior de la Figura 5.2a, mostramos el espectro en la región donde esperamos aparezcan las estructuras relacionadas con el nivel 3d del átomo de Zn. Para altos recubrimientos vemos que en esta región aparece un pico asimétrico que hemos ajustado con dos contribuciones. El átomo de Zn en el enlace de coordinación ha de estar en el estado de oxidación 2+ que correspondería al pico número 1 a 10.6 eV. La otra contribución, en 9.8 eV, implica una mayor energía cinética y lo podríamos interpretar, a priori, como un mejor apantallamiento o con estados de oxidación menores, como sería el Zn^0 . Esto podría significar que hay una cierta cantidad de átomos de Zn estado metálico: posibles restos de la síntesis o desmetalización. Rienzo *et al.* sugirió esta última posibilidad en su trabajo de ZnPPiX en $\text{TiO}_2(110)$ pero solo para las moléculas en contacto con la superficie (la primera monocapa). Comparando estos resultados con los mostrados en el panel inferior de la Figura 5.2b para el caso de bajo recubrimiento vemos que solo aparece un pico bastante más ancho que para el caso de alto recubrimiento, 1.46 eV frente a 0.85 eV pero centrado a 10.5 eV, que es la energía

5. COMPORTAMIENTO DE TETRAPIRROLES DE ZN EN LA SUPERFICIE DE CU(110)

esperada para Zn^{2+} . Entonces, por el principio de incertidumbre de Heisenberg, esto implicaría que el tiempo de vida medio del par electrón-hueco se ha reducido aproximadamente un 40 %. Por tanto, para esta molécula a bajo recubrimiento no se observa la componente que Rienzo observaba relacionada con Zn metálico. Más adelante en esta sección, utilizando la comparativa con ZnPPIX y ZnOEP, volveremos sobre este tema para tratar de discutir si sobre Cu(110) nosotros somos capaces de ver átomos de Zn metálicos en la superficie o no.

Queremos resaltar que, a diferencia de lo expuesto en la Sección 4.2 para el caso de la H2Pc, en los experimentos aquí presentados para alto recubrimiento la contribución de la primera capa queda atenuada por las capas superiores.

C 1s ($h\nu=515$ eV)				
Pico	Asignación	BE (eV)	FWHM (eV)	Área relat.
1	C-C (ben.)	284.2	0.57	1
2	C-N (pirr.)	285.6	0.62	0.33
3	S_{pir}	287.5	0.59	0.06
4	S_{ben}	285.9	0.73	0.09
5	V_{C-H}	284.6	0.47	0.1
N 1s ($h\nu=515$ eV)				
Pico	Asignación	BE (eV)	FWHM (eV)	Área relat.
1	-N= (aza)	398.3	0.55	1
2	Zn-N (pirr.)	398.5	0.72	0.93
3	S_{pir1}	400.1	0.59	0.09
4	S_{pir2}	402.1	0.73	0.04
Zn 3d($h\nu=140$ eV)				
Pico	Asignación	BE (eV)	FWHM (eV)	Área relat.
1	Zn^{2+}	10.6	0.85	1
2	Zn^0	9.8	0.85	0.10

Tabla 5.1: Asignación de componentes de espectros de XPS para alto recubrimiento de ZnPc en Cu(110) - Energías de ligadura (BE [eV]), FWHM [eV] y área relativa de las contribuciones en los espectros de C 1s, N 1s, y Zn 3d de ZnPc en Cu(110).

C 1s ($h\nu=515$ eV)				
Pico	Asignación	BE (eV)	FWHM (eV)	Área relat.
1	C-C (ben.)	284.1	0.50	1
2	C-N (pirr.)	285.2	0.44	0.45
3	V_{C-H}	284.7	0.47	0.13
N 1s ($h\nu=515$ eV)				
Pico	Asignación	BE (eV)	FWHM (eV)	Área relat.
1	-N= (aza) Zn-N (pirr.)	398.2	0.56	1
Zn 3d($h\nu=140$ eV)				
Pico	Asignación	BE (eV)	FWHM (eV)	Área relat.
1	Zn^{2+}	10.45	1.47	1

Tabla 5.2: Asignación de componentes de espectros de XPS para bajo recubrimiento de ZnPc en Cu(110) - Energías de ligadura (BE [eV]), FWHM [eV] y área relativa de las contribuciones en los espectros de C 1s, N 1s, y Zn 3d de ZnPc en Cu(110).

5. COMPORTAMIENTO DE TETRAPIRROLES DE ZN EN LA SUPERFICIE DE CU(110)

ZnOEP

Siguiendo con la comparativa estudiamos los niveles electrónicos de las porfirinas, comenzando por la ZnOEP. Los espectros mostrados en la Figura 5.3 fueron tomados para el caso de muestras de alto y bajo recubrimiento de moléculas de ZnOEP sobre un sustrato de Cu(110) a RT. El resumen con las diferentes contribuciones a los niveles internos del C 1s, N 1s y Zn 3p se presentan en las Tablas 5.3 y 5.4.

En el caso de esta molécula lo primero que nos llama la atención es que el nivel interno N 1s no tiene una única contribución. Para ajustar correctamente este pico fue necesario incluir dos componentes de intensidades similares. Para identificar a qué corresponde cada una de ellas nos fijamos en que la evaporación a bajo recubrimiento presenta un espectro, principalmente dominado por un pico, situado en torno 398.4 eV (77). Dado que la componente número 1 del pico a alto recubrimiento se encuentra se encuentra a 398.3 eV deducimos que lo que estamos viendo son contribuciones provenientes de moléculas con distinto nivel de interacción con el sustrato: el pico 1 la primera capa de moléculas en contacto con la superficie y el pico dos las capas sobre ella.

A mayores energías de enlace aparecen otras dos estructuras menos intensas que, como hicimos para la molécula anterior, identificamos como procesos de *shake-up*. Los incrementos en la energía de ligadura asociados son 2.9 y 5.2 eV, respectivamente. En el espectro de bajo recubrimiento no aparecen los *shake-ups* por lo que entendemos que estos procesos tienen lugar en las moléculas de las capas superiores. Pero aparece un inesperado pico a menores energías de ligadura, 397.4 eV. Este pico, en principio aparece a energías cercanas a la de los N imínicos en las moléculas vacías. Es posible que si el N asociado a los N pirrólicos estuviera enmascarado por la asimetría del pico principal, la detección de estas componentes pudiera estar asociada a una cierta desmetalización, como propusieron Rienzo *et al.*

En los paneles superiores vemos los espectros para la región 1s de los átomos de C para los dos recubrimientos. Como se muestra en la Figura 5.1b esta molécula consiste en un anillo central que contiene el átomo de zinc en el medio y 8 etilos como ligandos exteriores. Hemos encontrado en la literatura dos asignaciones para la interpretación del espectro de la región C 1s. En el primer caso para los sistemas NiOEP y CuOEP en Au(111), se consideran dos componentes: los átomos del anillo que ocupan posiciones

5.2 Diferencias entre altos y bajos recubrimientos.

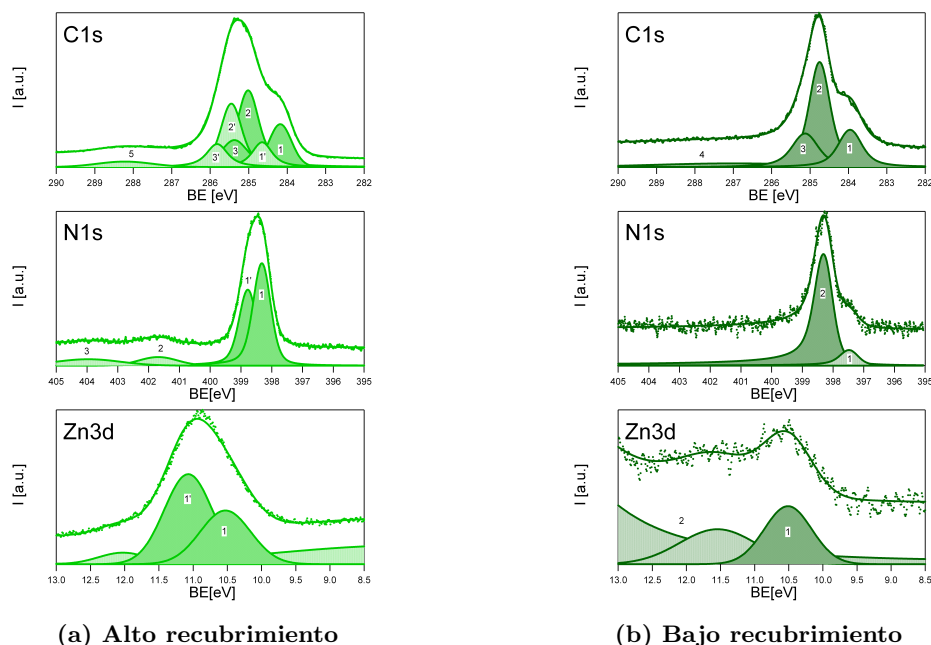


Figura 5.3: XPS - ZnOEP en Cu(110) a RT - Espectros de fotoemisión de los niveles internos C 1s, N 1s y Zn 3d para de la molécula de ZnOEP evaporada en Cu(110) a RT para alto (a) y bajo (b) recubrimiento.

indistinguibles en el espectro (C–N, C=N, C_{puente} y C–*lig*) y los átomos de carbono de los ligandos (grupos etilo, C_{etil}). Esto daría una razón de 4:5 (175, 176). En el otro caso, Bai *et al.* (177) estudian los sistemas CoOEP y H2OEP en Ag(111) y Au(111). Ellos aprecian una diferencia en la asignación de los carbonos de los ligandos: los átomos de carbono de los ligandos se separaban en dos: 8 átomos directamente enlazados al anillo (–CH₂–) y los 8 del extremo de la cadena (–CH₃). En este caso sugieren una razón en intensidad entre las distintas contribuciones en orden descendente de energía de ligadura de 5:2:2. Claramente encontramos una contradicción en la asignación de las componentes entre ambos grupos. Los primeros consideran que los 16 átomos de los ligandos tienen mayor energía de ligadura que los del anillo mientras que los segundos opinan lo contrario. En el primer caso la resolución presentada en las medidas no parece ser muy buena por lo que los espectros allí mostrados son ligeramente diferentes a los aquí presentados. En cambio el acuerdo con los espectros de Bai *et al.* es muy bueno entre nuestras medidas y las suyas para alto recubrimiento pero hay ciertas diferencias en el caso de bajo recubrimiento.

5. COMPORTAMIENTO DE TETRAPIRROLES DE ZN EN LA SUPERFICIE DE CU(110)

En un primer análisis de C 1s a bajo recubrimiento intentamos seguir la relación dada por Bai *et al.* para descomponer la región en las distintas contribuciones pero el algoritmo de optimización no daba resultados satisfactorios. En los trabajos de Polzonetti *et al.* (77, 178, 179) partiendo de cálculos teóricos de los potenciales de ionización correspondientes a las posiciones no equivalentes para los átomos de C en un anillo hacen una estimación de las posiciones en energía de ligadura para los distintos entornos químicos en una molécula formada por un anillo con distintos ligandos. Si tenemos en cuenta estos trabajos vemos que los átomos de C enlazados a los átomos de N son equivalentes y tienen mayor energía de ligadura (285.3 eV) que los átomos que simplemente están enlazados a otros átomos de C (284.7 eV).

En resumen, tras el ajuste se obtiene que la mayor contribución vendrá dada por los 16 átomos de C de los ligandos (C_{etil}) que coinciden en energías con los 4 átomos de carbono que hacen de puente entre los pirroles del anillo (C_{puente}). Por último, la contribución a menor energía la asociamos con los átomos de C a los que se enlazan los ligandos (C_{-lig}) y la de mayor energía de enlace con los C en contacto con los N. Las asignaciones aparecen, junto con las energías, en la Tabla 5.4, obteniendo una relación final de 2:5:2 descendiente en energías.

En el caso de alto recubrimiento, Figura 5.3a, al igual que para la región del N 1s la estructura está ensanchada con respecto al caso de bajo recubrimiento. Por lo tanto, debemos considerar que dicho espectro es resultado de la superposición de dos contribuciones, la capa en contacto con la superficie y la que no está en contacto. Si nos guiamos por la relación de intensidades para el N 1s entre las componentes de la primera y la segunda capa, 0.74:1, y la diferencia en las energías entre ellas, 0.5 eV, podemos hacer una primer ajuste para el caso del C 1s que nos dará una resultante razonable. Si lo dejamos relajar de las constricciones obtenemos el ajuste de la mostrado en la Figura 5.3a y descrito en la Tabla 5.3.

C 1s ($h\nu=515$ eV)				
Pico	Asignación	BE (eV)	FWHM (eV)	Área relat.
1	C-lig.	284.2	0.66	0.45
2	C_{etil}, C_{puente}	285.0	0.58	1
3	C-N, C=N	285.4	0.70	0.42
1'	C-lig.	284.6	0.55	0.30(0.41)
2'	C_{etil}, C_{puente}	285.4	0.56	0.75(1)
3'	C-N, C=N	285.8	0.59	0.30(0.41)
4	Sat.	288.2	1.68	0.17

N 1s ($h\nu=515$ eV)				
Pico	Asignación	BE (eV)	FWHM (eV)	Área relat.
1	N-Zn (pirr.)	398.3	0.59	1
1'	N-Zn (pirr.)	398.8	0.59	0.74
2	S_{pir1}	401.7	1.46	0.16
3	S_{pir2}	404.0	2.47	0.36

Zn 3d($h\nu=140$ eV)				
Pico	Asignación	BE (eV)	FWHM (eV)	Área relat.
1	Zn^{2+}	10.6	0.87	0.63
1'	Zn^{2+}	11.1	0.82	1

Tabla 5.3: Asignación de componentes de espectros de XPS para alto recubrimiento de ZnOEP en Cu(110) - Energías de ligadura (BE [eV]), FWHM [eV] y área relativa de las contribuciones en los espectros de C 1s, N 1s, y Zn 3d de ZnOEP en Cu(110).

C 1s ($h\nu=515$ eV)				
Pico	Asignación	BE (eV)	FWHM (eV)	Área relat.
1	C-lig.	283.7	0.57	0.40
2	C_{etil}, C_{puente}	284.8	0.57	1
3	C-N, C=N	285.3	0.64	0.40
4	Sat.	287.0	3.92	0.20

N 1s ($h\nu=515$ eV)				
Pico	Asignación	BE (eV)	FWHM (eV)	Área relat.
1	N ??	397.4	0.59	0.14
2	Zn-N (pirr.)	398.3	0.59	1

Zn 3d($h\nu=140$ eV)				
Pico	Asignación	BE (eV)	FWHM (eV)	Área relat.
1	Zn^{2+}	10.5	1.23	1

Tabla 5.4: Asignación de componentes de espectros de XPS para bajo recubrimiento de ZnOEP en Cu(110) - Energías de ligadura (BE [eV]), FWHM [eV] y área relativa de las contribuciones en los espectros de C 1s, N 1s, y Zn 3d de ZnOEP en Cu(110).

5. COMPORTAMIENTO DE TETRAPIRROLES DE ZN EN LA SUPERFICIE DE CU(110)

Por último, en los paneles inferiores se presentan los espectros de la región Zn 3d. En esta región a bajo recubrimiento es complicado obtener una señal claramente diferenciada por encontrarse muy próxima a la banda de valencia. Las estructuras sombreadas en un tono más claro en los paneles inferiores de la Figura 5.3 son las estructuras que hemos utilizado para tener en cuenta la contribución de un fondo tan irregular. Para identificarlas como estructuras que pertenecen a la banda de valencia del sustrato medimos la muestra limpia. Observando el panel inferior de la Figura 5.3b vemos una única contribución, el pico 1. Aunque el nivel energético es de tipo d y debería presentar un desdoblamiento en dos picos debido a la interacción espín-órbita, para este caso la separación es tan pequeña, 0.1 eV, que ni siquiera el pico presenta una asimetría apreciable. El pico aparece a una energía 10.5eV, muy similar a la que se veía en el caso de la ZnPc y se asocia de nuevo a Zn^{2+} . De nuevo, el nivel interno Zn3d para las moléculas en contacto con la superficie no nos da una señal clara de átomos de Zn libres, es decir, fuera del anillo tetrapirrólico.

Si ahora lo comparamos con el panel inferior de la Figura 5.3a vemos que vuelve a descomponerse el espectro en dos contribuciones como en los niveles C 1s y N 1s. En las Tabla 5.3 se muestran los datos numéricos del ajuste. El incremento en energías coincide con el encontrado para las otras regiones, 0.5 eV, pero encontramos una discrepancia en la relación de intensidad. En este caso la contribución de las capas que no están en contacto con la superficie, pico 1', es mayor que la contribución de las moléculas de la primera capa, pico 1.

ZnPPIX

Los espectros para esta molécula en condiciones de alto y bajo recubrimiento se muestran en la Figura 5.4. Estos espectros son similares a los mostrados en para la molécula anterior. Como se puede observar comparando las Figuras 5.1c y 5.1b, esta molécula es similar a la anterior a excepción de los ligandos externos. La elección de estos, como ya se comentó en el Capítulo 3, está orientada a establecer un anclaje con el sustrato por medio de los grupos carboxilos en los ácidos propiónicos.

Comenzando con el análisis para el nivel interno C 1s, paneles superiores de las Figuras 5.4a y 5.4b, vemos que son prácticamente equivalentes salvo un ligero corrimiento de los picos a bajo recubrimiento. Las asignaciones de las contribuciones de los distintos entornos químicos son equivalentes para ambos casos: el pico número 1 corresponde

5.2 Diferencias entre altos y bajos recubrimientos.

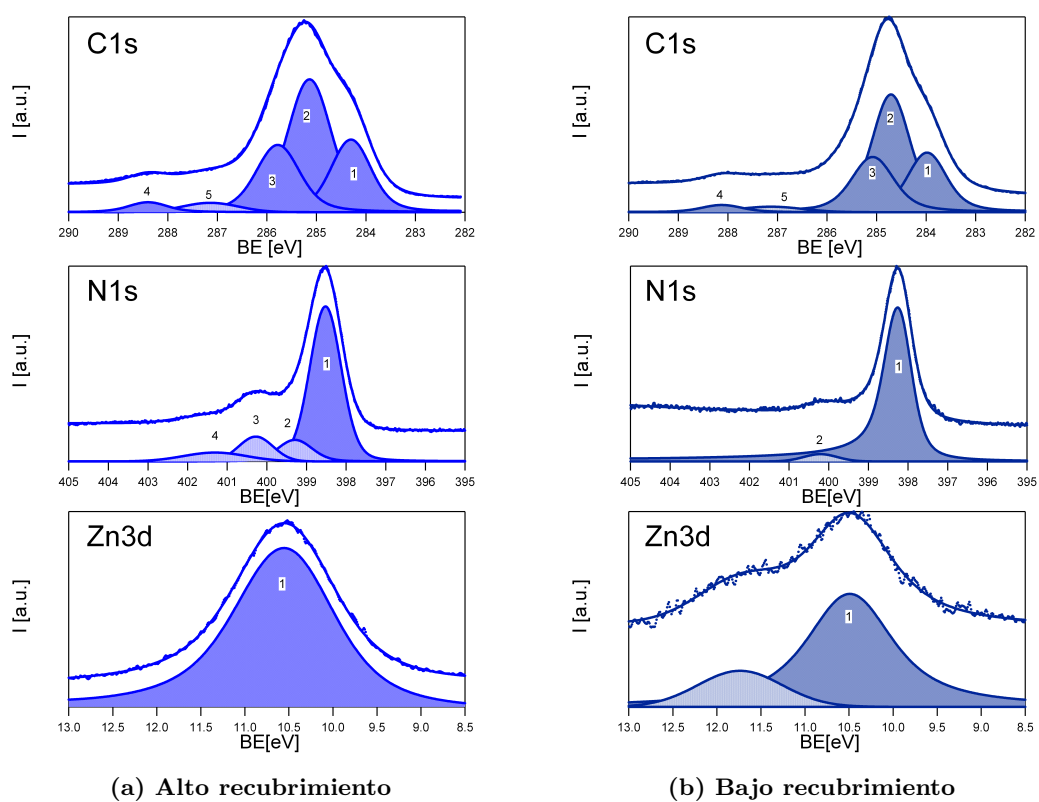


Figura 5.4: XPS - ZnPPIX en Cu(110) a RT - Espectros de Fotoemisión para de la molécula evaporada en Cu(110) a RT para alto (a) y bajo (b) recubrimiento.

5. COMPORTAMIENTO DE TETRAPIRROLES DE ZN EN LA SUPERFICIE DE CU(110)

con los 8 átomos de C a los que están enlazados los ligandos (C-*lig*); el número 2 correspondería a los 4 átomos de los grupos metilo, 4 átomos de las cadenas de los ácidos propiónicos ($-\text{CH}_2-$), 4 átomos que hacen de puente entre los pirroles (C_{puente}) y los 4 átomos de los grupos vinilo (C_{vinil}); el pico número 3 serían los 4 átomos de C que están enlazados a los átomos de N; y, finalmente, el pico número 4 será la contribución de los 2 átomos de los grupos carboxilo ($-\text{COOH}$). La contribución 5, sombreada de un tono más claro, las identificamos como la posible convolución de todos los *shake-ups* de los picos y la representamos por un pico más ancho que se sitúa a ~ 2 eV de la contribución principal.

Si ahora no fijamos con detalle en los datos mostrados en las Tablas 5.5 y 5.6 vemos que el corrimiento no es el mismo para todos los entornos del átomo. En el caso del pico 3, átomos de C enlazados a átomos de N, vemos que hay un corrimiento mayor que en los otros picos, 0.6 eV frente a 0.3-0.4 eV en las otras contribuciones. Esto se explica porque la transferencia de carga desde el sustrato no se realiza de una forma homogénea y más localizada en ciertos átomos. Esto es de nuevo lo que describimos para la ZnPc.

En el caso de los espectros de N 1s, paneles centrales de las Figuras 5.4a y 5.4b, vemos que ambos espectros presentan un pico principal con un corrimiento relativo de 0.3 eV del caso de bajo recubrimiento comparado con el de alto (ver Tablas 5.5 y 5.6). Lo que llama más la atención son las estructuras secundarias que presenta el caso de alto recubrimiento. Las identificadas como S_2 a 1.8 eV y S_3 a 2.8 eV las podemos asociar a procesos de *shake-up*, como se ha visto a lo largo del capítulo. Por el contrario la contribución etiquetada como S_1 en la Tabla 5.5 y situada a una energía de ligadura de 399.3 eV. Esta energía para el N 1s en tetrapirroles se ha asociado a estados intermedios del proceso de metalización (49, 58). En nuestro caso no queda claro que podemos afirmar que esto esté sucediendo ya que, como veremos a continuación, los espectros para el nivel interno 3d del Zn no presentan ninguna evidencia de ello.

Por último, los espectros para el nivel interno 3d del Zn, paneles inferiores de las Figuras 5.4a y 5.4b, muestran una única contribución en cada caso. La contribución de color más claro que se observa para el caso de bajo cubrimiento es debida a la estructura de banda de valencia del sustrato, como en los casos anteriores.

C 1s ($h\nu=515$ eV)				
Pico	Asignación	BE (eV)	FWHM (eV)	Área relat.
1	<i>C-lig</i>	284.3	0.85	0.5
2	<i>C_{metil}, C_{puente}, C_{vinil}</i>	285.14	0.91	1.00
3	C–N, C=N	285.8	0.91	0.5
4	COOH	288.4	0.79	0.07
5	Sat.	287.1	1.33	0.08
N 1s ($h\nu=515$ eV)				
Pico	Asignación	BE (eV)	FWHM (eV)	Área relat.
1	Zn–N	398.5	0.87	1
2	S ₁	399.3	0.93	0.15
3	S ₂	400.3	1.02	0.16
4	S ₃	401.3	1.86	0.11
Zn 3d($h\nu=515$ eV)				
Pico	Asignación	BE (eV)	FWHM (eV)	Área relat.
1	Zn ²⁺	10.5	1.14	1

Tabla 5.5: Asignación de componentes de espectros de XPS para alto recubrimiento de ZnPPIX en Cu(110) - Energías de ligadura (BE [eV]), FWHM [eV] y área relativa de las contribuciones en los espectros de C 1s, N 1s, y Zn 3d de ZnPPIX en Cu(110).

C 1s ($h\nu=515$ eV)				
Pico	Asignación	BE (eV)	FWHM (eV)	Área relat.
1	<i>C-lig</i>	284.0	0.79	0.5
2	<i>C_{metil}, C_{puente}, C_{vinil}</i>	284.7	0.78	1.00
3	C–N, C=N	285.1	0.86	0.5
4	COOH	288.1	0.84	0.07
5	Sat.	287.1	1.5	0.08
N 1s ($h\nu=515$ eV)				
Pico	Asignación	BE (eV)	FWHM (eV)	Área relat.
1	Zn–N	398.2	0.67	1
2	Sat.	400.2	0.996	0.05
Zn 3d($h\nu=210$ eV)				
Pico	Asignación	BE (eV)	FWHM (eV)	Área relat.
1	Zn ²⁺	10.5	1.23	1

Tabla 5.6: Asignación de componentes de espectros de XPS para bajo recubrimiento de ZnPPIX en Cu(110) - Energías de ligadura (BE [eV]), FWHM [eV] y área relativa de las contribuciones en los espectros de C 1s, N 1s, y Zn 3d de ZnPPIX en Cu(110).

5. COMPORTAMIENTO DE TETRAPIRROLES DE ZN EN LA SUPERFICIE DE CU(110)

5.2.2. Geometría de absorción

Como se ha mencionado en la introducción del capítulo, las moléculas de porfirinas metalizadas con Zn están dando grandes resultados de eficiencia en células solares orgánicas. En las aplicaciones la situación ideal es aquella en que los anillos de las moléculas están paralelos entre si alineando sus orbitales π^* y perpendiculares a la superficie. Para estudiar como se adsorben estas tres moléculas en la superficie de Cu(110) vamos a utilizar la dependencia angular de los NEXAFS (Sección 2.2.4). Analizaremos cada experimento en dos geometrías ortogonales para el borde de absorción del N 1s, lo que nos proporcionará información sobre la orientación del anillo con respecto a la superficie. Las tres moléculas en estudio en este capítulo presentan un macrociclo y, por tanto las tres pertenecerán al modelo orbital 'vector' π^* y orbital 'plano' σ^* que se discute en la sección citada más arriba. Esta simplificación nos permite dar una estimación cualitativa de la orientación de las moléculas analizando la región de los espectro que se encuentra a menores energías que el potencial de ionización (~ 404.5 eV), Región π^* . Como en los capítulos anteriores, definiremos la polarización p como la correspondiente a la geometría en la que el vector polarización de la luz es perpendicular a la superficie y polarización s a la que es paralelo a ella.

ZnPc

Los experimentos realizados para ZnPc sobre Cu(110) se presentan en la Figura 5.5. En el panel a)LT se muestran los espectros de una evaporación de menos de una capa de moléculas evaporadas sobre una superficie de Cu(110) que mantuvimos a 210 K. Si prestamos atención a la Región π^* , vemos que las resonancias son muy intensas para polarización p (espectro azul). Esto nos dice que los orbitales que producen estas resonancias son paralelas a esta polarización y por tanto la mayor parte de las moléculas en la superficie tienen su anillo paralelo a ésta. Esto es común en la mayoría de las ftalocianinas y porfirinas. No obstante, si nos fijamos en la polarización s podemos afirmar que hay una fracción de las moléculas que presenta un ángulo con respecto a la superficie. Esto lo entendemos como un amontonamiento debido a la falta de movilidad molecular por la baja temperatura. Cuando analizamos los espectros de la Figura 5.5a)RT vemos que esas contribuciones desaparecen y podemos afirmar que todas la moléculas están paralelas a la superficie. Podría ser que a energías en torno a

5.2 Diferencias entre altos y bajos recubrimientos.

400 eV se distinguieran unos picos pequeños, que son muy difíciles de separar del ruido. De existir, estos podrían ser similares a los observados para las moléculas de H2Pc y CuPc que se sitúan inclinadas sobre los escalones de la superficie, como veíamos en el capítulo anterior, ya que la dirección azimutal a la que están medidos estos espectros es la dirección [1-10].

Un caso más extremo de ese amontonamiento desordenado lo encontramos analizando la región π^* para el caso la evaporación de varias capas de moléculas a temperatura ambiente, Figura 5.5b)RT. En este caso las intensidades de las distintas resonancias son prácticamente iguales lo que significa, probablemente, que las moléculas presenten una disposición aleatoria en distintas capas. Este sistema fue calentado a 530 K durante 5 minutos dando como resultado la desorción de parte del material (solo la primera capa de moléculas en contacto con la superficie de Cu(110) permanece) y su ordenamiento a una estructura de capa en la que las moléculas son paralelas a la superficie, Figura 5.5b)HT. A una monocapa no se ven los dos picos en la dirección [1-10] que se distinguían para la H2Pc y la CuPc mostradas en el capítulo anterior. Luego estas moléculas están más planas que aquellas.

ZnOEP

En el caso de la molécula ZnOEP se han realizado experimentos similares a los descritos para la molécula anterior. En la Figura 5.6 en el panel a) se muestra el experimento para un recubrimiento menor de una capa. El espectro etiquetado con LT muestra la adsorción de las moléculas cuando llegan a la superficie a 200 K. Las diferencias en las intensidades de las resonancias nos dicen que las moléculas se encuentran con el anillo paralelo a la superficie aunque picos de baja intensidad en la polarización *s* denotan cierto amontonamiento por falta de movilidad. Cuando calentamos a temperatura ambiente (Figura 5.6a) RT), vemos que aparece una contribución significativa para la polarización *s*. Esta contribución no coincide con la resonancia primaria desde el nivel 1s al LUMO, que identificamos con el pico a menor energía de fotón del espectro a polarización *p* (curva azul). Este mismo efecto fue observado para la molécula de CuPPIX que se había metalizado en la superficie en el Capítulo 3. En principio esto podría ser debido a una desorción de la molécula o a que hay una resonancia a un orbital σ^* que aparece en la región del espectro asociado principalmente a resonancias a orbitales π^* (180, 181).

5. COMPORTAMIENTO DE TETRAPIRROLES DE ZN EN LA SUPERFICIE DE CU(110)

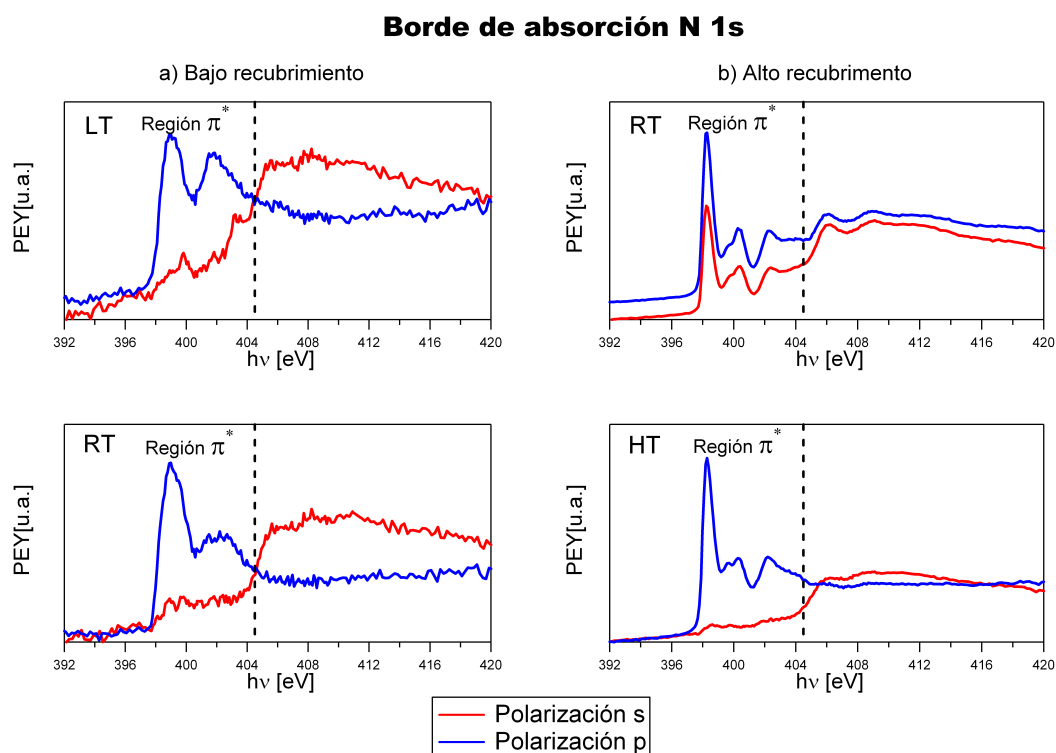


Figura 5.5: NEXAFS para alto y bajo recubrimiento de la molécula ZnPc evaporada sobre Cu(110) a distintas temperaturas - En el lado izquierdo, panel a), se muestran los espectros para la evaporación de menos de una capa de moléculas (4.4 Å) de ZnPc a 210 K (LT) y su posterior evolución a temperatura ambiente (RT). A la derecha, panel b), se muestra una evaporación de varias capas (22.9 Å) a temperatura ambiente (RT) y su posterior calentamiento a 530 K (HT).

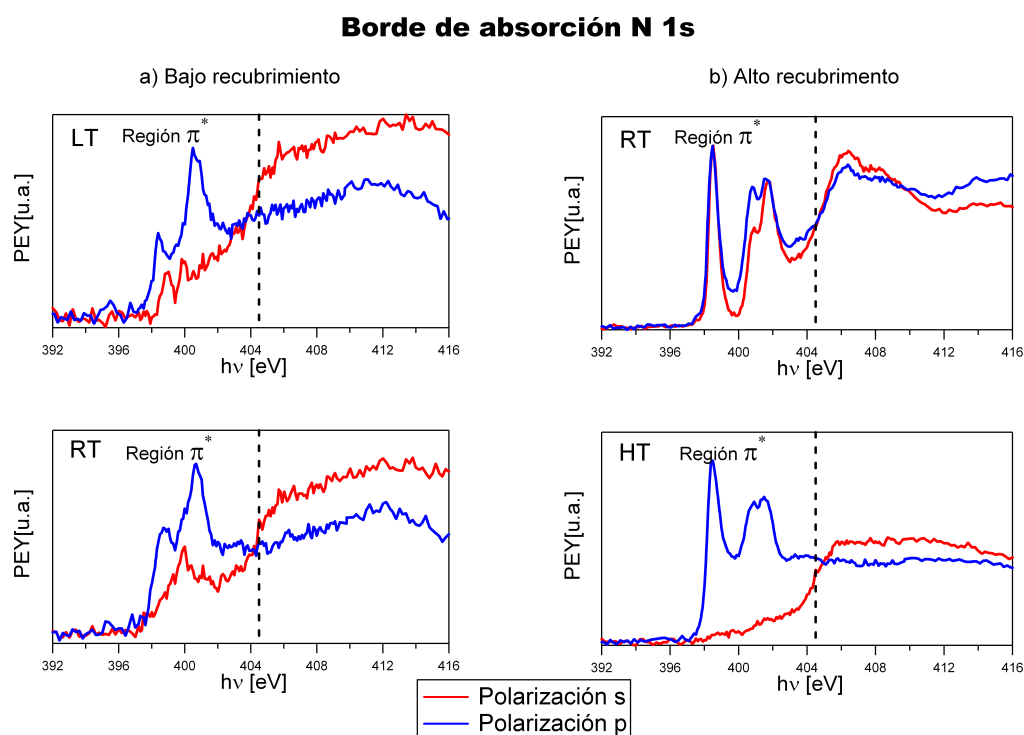


Figura 5.6: NEXAFS para alto y bajo recubrimiento de la molécula ZnOEP evaporada sobre Cu(110) a distintas temperaturas - En el lado izquierdo, panel a), se muestran los espectros para la evaporación de menos de una capa de moléculas (3.9\AA) de ZnOEP a 200 K (LT) y su posterior calentamiento a temperatura ambiente (RT). A la derecha, panel b), se muestra una evaporación de varias capas (23.9\AA) a temperatura ambiente (RT) y su posterior calentamiento a 520 K (HT).

5. COMPORTAMIENTO DE TETRAPIRROLES DE ZN EN LA SUPERFICIE DE CU(110)

Si nos fijamos ahora en la evaporación de más de una capa, vemos que a RT ambas polarizaciones presentan intensidades equivalentes en la primera resonancia lo que implica una distribución aleatoria de las moléculas en un espesor equivalente a varias capas. Tras el calentamiento a 520 K (Figura 5.6b) HT), al igual que las moléculas anteriores, los anillos se orientan de forma paralela a la superficie pero a diferencia de lo que ocurriera en las ftalocianinas no se observa una desorción clara de las moléculas. Parece que se forma un apilamiento de capas en las que las moléculas sitúan el anillo tetrapirrónico paralelo a la superficie.

ZnPPIX

Los experimentos realizados con la molécula ZnPPIX son equivalentes a los anteriores. En la Figura 5.7a)LT vemos los espectros para una evaporación de bajo recubrimiento a baja temperatura (220 K). Como en las otras moléculas, éstas también se disponen en la superficie con el anillo paralelo a ella con cierto grado de solapamiento por la baja movilidad. La evolución del sistema a temperatura ambiente (Figura 5.7a)RT) hace que todas las moléculas se sitúen paralelas a la superficie, como deja patente la falta de resonancias en la Región π^* del espectro para polarización s (en este caso no fue posible realizar medidas de la capa a polarización s con la luz incidiendo en dirección [1-10]. Por tanto no podemos confirmar como ocurriera en la moléculas de CuPPIX a RT si en este caso también se vería la estructura de picos cerca de 400eV).

La Figura 5.7b) muestra los espectros para el caso de un recubrimiento de varias capas evaporadas a baja temperatura (200 K). Vemos que ambas polarizaciones presentan esencialmente las mismas estructuras aunque las que se encuentran en la Región π^* son más intensas para la polarización p . Esto, como en los anteriores casos, puede estar relacionado con una apilamiento desordenado con una cierta tendencia de los anillos a estar horizontales. La evolución a RT nos muestra que la diferencia en intensidad de las estructuras de la Región π^* se ha reducido. Esto indica que las moléculas en media tienden a formar un ángulo de 45° con la superficie, es decir, que o bien la mayor parte de las moléculas están inclinadas dicho ángulo o bien las moléculas están orientadas de forma arbitraria.

Este resultado demuestra que la presencia de los grupos carboxilos claramente afecta la forma de adsorberse las moléculas en la superficie y está de acuerdo con los resultados obtenidos en el Capítulo 3. En ese caso, para la molécula d CuPPIX autometalizada se

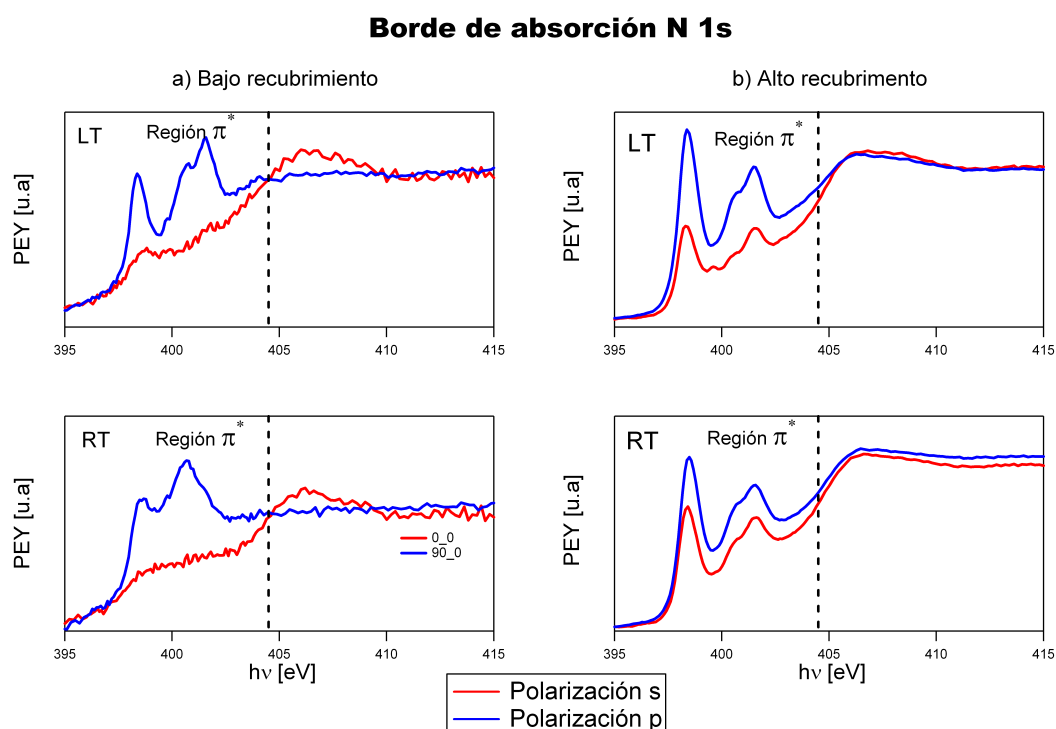


Figura 5.7: NEXAFS para alto y bajo recubrimiento de la molécula ZnPPIX evaporada sobre Cu(110) a distintas temperaturas - En el lado izquierdo, panel a), se muestran los espectros para la evaporación de menos de una capa de moléculas (5.6 \AA) de ZnPPIX a 220 K (LT) y su posterior evolución a temperatura ambiente (RT). A la derecha, panel b), se muestra una evaporación de varias capas (56.2 \AA) a 200 K (LT) y su posterior evolución a temperatura ambiente (RT).

5. COMPORTAMIENTO DE TETRAPIRROLES DE ZN EN LA SUPERFICIE DE CU(110)

obtuvo que los anillos tetrapirrólicos formaba un ángulo de 30° con la superficie. Aquí el ángulo parece ser mayor. Pero, en cualquier caso, indica que las moléculas gracias a la presencia de los grupos carboxilos son capaces de separar el anillo de la superficie y de apilarse alineando los orbitales π^* , factor importante para las aplicaciones. Como luego veremos en el Capítulo 6 una organización similar con las moléculas en una configuración que podemos denominar vertical (frente a la horizontal tumbadas sobre la superficie) es la que presentan estas mismas moléculas en la superficie de ZnO.

Por tanto, podemos concluir que aunque los macrociclos tienden a ponerse paralelos a la superficie la presencia de los grupos funcionales carboxilos hacen que las moléculas prefieran anclarse por ellos, reduciendo la interacción del centro del anillo con la superficie y levantándolo hacia una configuración ligeramente perpendicular.

5.3. Efectos de la temperatura

5.3.1. Bajas temperaturas: efecto de la transferencia de carga local

Cuando realizamos evaporaciones manteniendo el sustrato a bajas temperaturas, <200 K, con el objetivo de aumentar la probabilidad de las moléculas de quedar absorbidas en la superficie, también estamos afectando a la movilidad de las moléculas en dicha superficie y parece que también afecta a los niveles internos de los átomos de la molécula. En la Figura 5.8 se muestra un espectro del nivel interno N 1s de moléculas ZnPPiX depositadas a baja temperatura en una superficie de Cu(110). Como se ha mostrado repetidas veces en esta tesis, el espectro debería presentar un solo pico y, en cambio, presenta dos claras contribuciones, una a 398.3 eV y otra a 399.8 eV. Para el caso discutido en la Sección 3.3.2 para la H2PPiX, el pico en 400 eV se relacionaba con la formación de un enlace de puente de H coordinado con la molécula adyacente. En este caso, por un lado el hecho de tener un átomo de Zn en el centro formando un enlace coordinado y por otro la limitación del efecto tener menos de una capa de moléculas, dificultan una interacción por puente de H coordinado intermolecular.

Para formarse ese tipo de enlaces se podría pensar en que se diera una cierta desmetalización de la molécula. Un fenómeno equivalente fue descrito por Rienzo *et al.* (53). En él estudiaron la deposición mediante un electro-espray de moléculas de ZnPPiX en la superficie $\text{TiO}_2(110)$ e hicieron medidas de fotoemisión. En la región N 1s encontraron un espectro para la monocapa muy similar al mostrado en la Figura 5.8. La

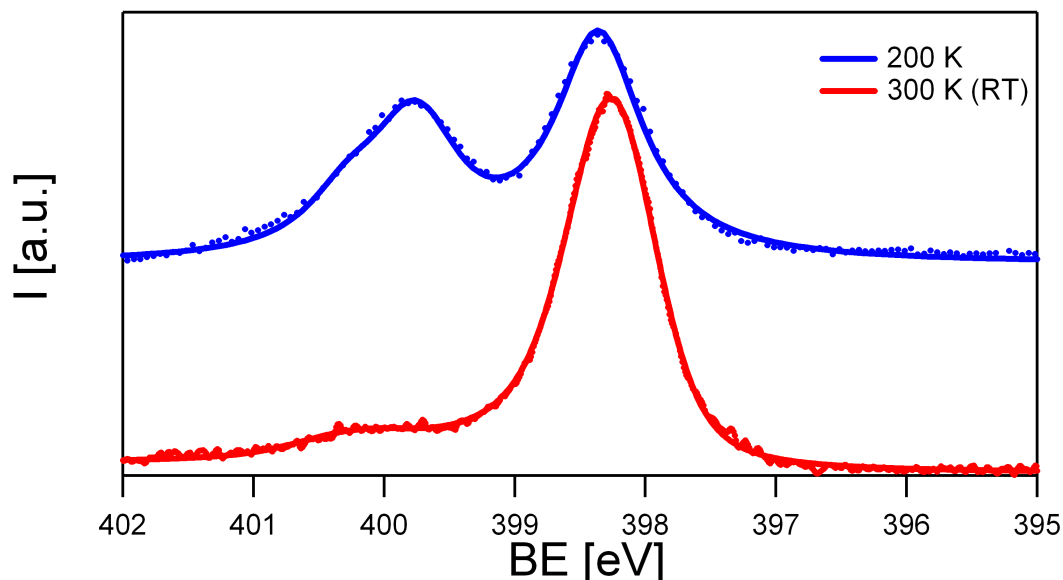


Figura 5.8: XPS - ZnPPIX en Cu(110) a LT - Espectros del nivel interno 1s del N para un evaporación a bajo recubrimiento depositada con la muestra a 200 K (curva azul) y dejada evolucionar a RT (curva roja).

justificación allí propuesta fue que la primera capa sufre la desmetalización parcial por interacción con la superficie. Esta idea fue alcanzada tras el análisis de los espectros de Zn 2p y O 1s. Por un lado detectaron un corrimiento a menores energías de ligadura del picos Zn 2p_{3/2} como una reducción $Zn^{2+} \mapsto Zn^0$. Por otro lado, la desprotonación del grupo carboxilo observada en la región O 1s por la desaparición del pico a mayores energías de ligadura daba como resultado la fase zitteriónica, es decir la migración de los H al centro del anillo y la subsiguiente formación de $-NH-$ que daría la contribución al espectro de N 1s en ~ 400 eV. Como nosotros hemos estado discutiendo en la Sección 5.2 de este capítulo nosotros no vemos signos claros de desmetalización de la molécula.

Otra respuesta alternativa la encontramos en los trabajos del grupo de Göthelid (182, 183) que trabajan en sistemas Me-Pc/TiO₂. Ellos presentan espectros similares a los mostrados en la Figura 5.8 y la justificación que dan para las contribuciones atípicas en la región N 1s es que las moléculas de la primera capa experimentan un fuerte corrimiento químico que depende de la localización de cada átomo en la molécula. Esto sería debido a que la estructura electrónica local de la molécula (estado inicial) y el apantallamiento local por transferencia de carga son los procesos dominantes.

5. COMPORTAMIENTO DE TETRAPIRROLES DE ZN EN LA SUPERFICIE DE CU(110)

Tomando esta última idea sobre la transferencia local y como influye en el apantallamiento, entenderíamos que lo que ocurre en nuestro caso es que una fracción importante de los átomos de N están sufriendo una reducción en el apantallamiento y que la carga que normalmente compensa la fuerza electrostática del hueco se ha desplazado del entorno de los átomos de N. Este reordenamiento de la carga tiene que estar necesariamente relacionado con la interacción con la superficie pues en experimentos incrementando el recubrimiento se ha visto que la contribución a mayores energías desaparece. Exactamente el mismo efecto lo hemos observado para las otras dos moléculas que estamos estudiando, ZnOEP y ZnPC, como demuestran los espectros azul oscuro de la Figura 5.9.

La posición de esta nueva contribución depende de la temperatura a la que se encuentre la muestra. En la Figura 5.9 vemos en que hay una dependencia con la temperatura.

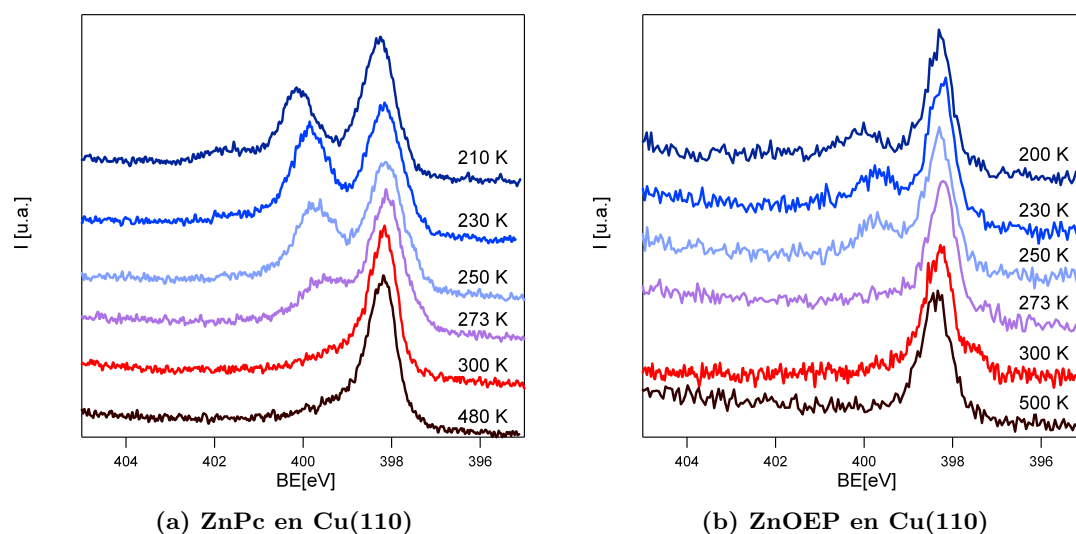


Figura 5.9: Efectos de la superficie sobre moléculas depositadas a $T < 300$ K en Cu(110) - Espectros de Fotoemisión que representa la evolución con la temperatura de moléculas evaporadas en Cu(110).

El experimento consistía en evaporar una cantidad equivalente de moléculas menor a una monocapa cuando el sustrato estaba por debajo de 200 K. Después se calentaba a una temperatura y se tomaba un espectro. Esto podría significar que la dinámica molecular en la superficie puede intervenir inhibiendo la transferencia de carga selectiva a una parte de la molécula.

El conjunto de todas las observaciones nos sugiere que el fenómeno descrito podría ser debido a una transferencia de carga de los átomos de N que tienen lugar a baja temperatura en la que las moléculas tienen movilidad reducida. Estas interacciones se irían reduciendo en intensidad y número con la temperatura.

5.3.2. Altas temperaturas: pérdida de ligandos.

Uno de los mayores problemas que presentan las moléculas orgánicas para su uso en aplicaciones fotovoltaicas es su degradación con la temperatura. Aunque es probable que los anillos tetrapirrólicos sean estables más allá de las condiciones más extremas que podamos encontrar ambientalmente en estas aplicaciones, los ligandos fundamentales para la funcionalidad del compuesto pueden no serlo. Para analizar este comportamiento hemos sometido a las tres moléculas depositadas sobre la superficie a bajo recubrimiento a sucesivos calentamientos incrementando la temperatura de consigna y hemos seguido la evolución del pico de C 1s que será el más afectado si hay cambios en los grupos funcionales. Al fin y al cabo en las aplicaciones fotovoltaicas las moléculas van a estar sometidas a temperaturas altas.

Para la ZnPc hemos observado que los espectros apenas muestran ninguna diferencia más allá de un corrimiento de los picos hacia menores energías debido a la variación de la función de trabajo por el aumento de la interacción con la superficie. Si recordamos la estructura de la molécula, Figura 5.1a, ésta presenta por ligandos cuatro anillos de benceno que son muy estables y por tanto no se observa una descomposición de la molécula.

En el caso de las porfirinas, los enlaces con los ligandos son mucho menos estables. Para evaluar esta afirmación realizamos experimentos en los que calentamos el sustrato con las moléculas depositadas en la superficie y medimos el espectro de fotoemisión. Si nos fijamos primero en la ZnOEP, vemos en la Figura 5.10b que hay una clara variación de la contribución en el pico a la energía ~ 285 eV. De la Tabla 5.4 podemos hacer la suposición de que las moléculas de ZnOEP están perdiendo los grupos etilo. Lo llamativo en este caso es que las temperaturas a las que se están produciendo las pérdidas de los etilos son menores que las temperaturas de sublimación de las moléculas. Parece, por tanto, que el tener las moléculas adsorbidas en la superficie influye en la reactividad de la misma. Dado que el nivel interno del N y que las componentes asociadas en el espectro de C al anillo tetrapirrólico casi no cambian podríamos pensar o bien que los

5. COMPORTAMIENTO DE TETRAPIRROLES DE ZN EN LA SUPERFICIE DE CU(110)

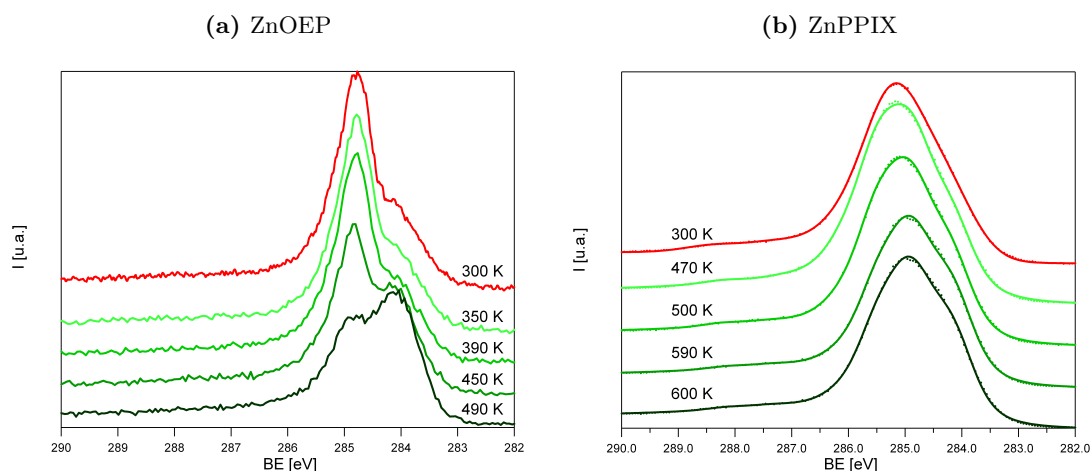


Figura 5.10: XPS - Evolución con altas temperaturas para porfirinas en Cu(110)

- Se muestran los espectros de la región C 1s de para calentamientos sucesivos a altas temperaturas de los sistemas: a) ZnOEP/Cu(110) y b) ZnPPIX/Cu(110)

anillos solo pierden los grupos periféricos o bien que hay una cierta polimerización de las moléculas ya que los espectros de NEXAFS de las moléculas cambian.

Si ahora repetimos el mismo experimento para la ZnPPIX en Cu(110) los espectros prácticamente no varían. La explicación que hemos encontrado es la posible geometría de adsorción. El anclaje de la ZnPPIX por medio de los grupos carboxilo hace que la molécula no esté en perfecto contacto con el sustrato reduciendo los efectos catalizadores de la superficie.

5.4. Conclusiones

Las tres moléculas presentan un comportamiento electrónico muy similar. En todas solo la primera capa se ve afectada por la interacción con la superficie. Ésta es independiente de la geometría ya que las tres presentan corrimientos similares a pesar de que la ZnPPIX se ordena alejando el anillo de la superficie. Esto demuestra a su vez la importancia de los grupos funcionales en la ordenación de las moléculas.

Hemos visto que la transferencia de carga está muy localizada en posiciones específicas de la molécula. Esto da como consecuencia que los corrimientos de los niveles internos de energía sean diferentes para los distintos entornos químicos entre monocapa

y multicapa. Además, esto induce la aparición de un nuevo pico en el nivel interno del N 1s a mayores energías de ligadura.

5. COMPORTAMIENTO DE TETRAPIRROLES DE ZN EN LA SUPERFICIE DE CU(110)

6

Adsorción de Protoporfirina IX en nano-estructuras de ZnO

Contenido

6.1. Introducción	170
6.1.1. Superficies de ZnO	173
6.1.2. Procedimientos de inmovilización de las moléculas (sensibilización)	174
6.2. Anclaje de las moléculas a los nanocilindros de ZnO	176
6.3. Inmovilización en superficies monocristalinas de ZnO.	181
6.4. Ataque químico en la interfase	184
6.5. Conclusiones	186

6. ADSORCIÓN DE PROTOPORFIRINA IX EN NANO-ESTRUCTURAS DE ZNO

6.1. Introducción

En este último capítulo queremos mostrar como los resultados de los capítulos anteriores se pueden utilizar para el análisis de sistemas más próximos a la aplicación industrial.

Como ya se introdujo en el Capítulo 1, las células solares sensibilizadas con moléculas orgánicas (DSSC, del inglés *Dye-sensitized solar cells*) están comenzando a ser una alternativa real dentro de la tecnología fotovoltaica de bajo coste. Sus componentes básicos de fabricación son óxidos metálicos como aceptor de electrones, moléculas orgánicas sensibles a la luz (conocidas como tintes porque son de colores) y un electrolito redox como donador de electrones (ver Figura 6.1).

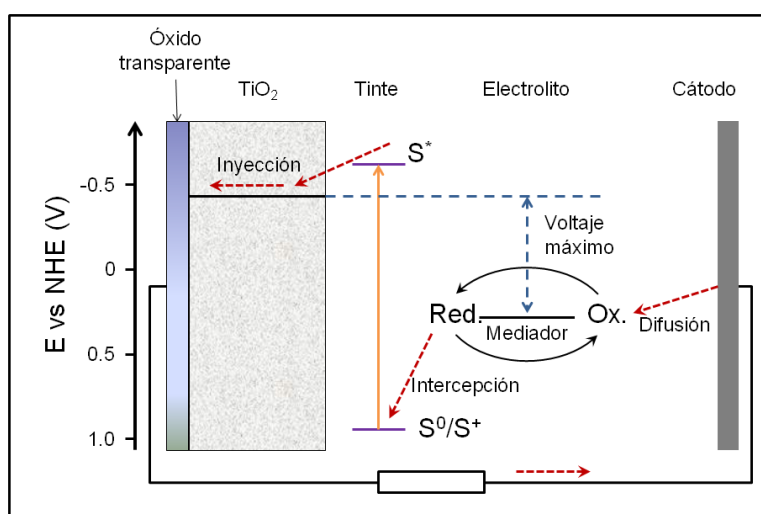


Figura 6.1: Esquema de una DSSC (184).

La luz solar crea un excitón en el tinte sensibilizador que es separado en electrón hueco por medio de su transferencia al aceptor y al donador, respectivamente. Desde el informe pionero de O'Regan y Grätzel en 1991 (185), se han obtenido resultados impresionantes, alcanzando una eficiencia en la conversión de la energía de hasta 11 % (3, 186–188). Sin embargo, aunque este valor es alto y es un gran avance para las aplicaciones de estas células solares, es aún bajo para ser competitivo en el mercado. Por tanto, otras mejoras tanto en la eficiencia como en la estabilidad, son necesarias. Alguno de

los caminos para lograrlo y hacer DSSC comercialmente viables podría venir por la introducción de nuevos materiales y de nuevas estructuras para las interfaces óxido-molécula. Para mejorar la eficiencia, es necesario encontrar la combinación óptima de niveles de energía de cada uno de los elementos que se muestran en la Figura 6.1: el tinte, el aceptor y el donador.

El modelo original de celda electroquímica fotosensible desarrollado por Grätzel consistía en una red de nanopartículas de TiO_2 funcionalizadas con moléculas orgánicas cuyo centro activo era un ión de Ru y dentro de un electrolito de yodo. Todo ello encerrado entre dos electrodos, un óxido transparente (ITO o FTO) y un contraelectrodo de platino (Figura 6.1) (3, 185). Estos diseños alcanzan una alta eficiencia cuántica debido a la eficiente inyección electrónica en la banda de conducción del TiO_2 . Al mismo tiempo, la recombinación electrón-hueco se evita por una rápida ocupación del hueco gracias al electrolito. Sin embargo, hay varios problemas y limitaciones. Por un lado hay una caída sustancial del voltaje de salida porque hay una gran diferencia entre el HOMO y la banda de valencia del electrolito. Además, las moléculas utilizadas son muy caras por contener Ru lo que hace que sean inapropiadas para aplicaciones a gran escala, ya que está en contraposición a la idea de utilizar los DSSC como alternativa de bajo coste a las tecnologías que utilizan semiconductores. Por último, el uso del electrolito de yodo es por un lado muy contaminante y por otro hace que se requiera el uso de cátodos de platino por ser muy corrosivo. Esto, de nuevo, supone un coste muy elevado.

Como es lógico, existe un gran interés en buscar nuevos materiales y nuevos diseños. Se está trabajando en todos los frentes: buscando electrolitos alternativos al yodo, posibilitando el uso de nuevos materiales para el cátodo, tales como Fe_2O_3 o superficies dopadas de diamantes (26); buscando nuevas moléculas orgánicas; e intentando utilizar nuevas superficies transparentes nanoestructuradas. Así, por ejemplo, moléculas orgánicas libres de rutenio han suscitado un gran interés en la comunidad científica por su bajo coste de producción (189–211). Entre ellas, las porfirinas son especialmente atractivas (212). De hecho, el grupo del Prof. Grätzel, que es un referente en esta línea de investigación, ha documentado recientemente una DSSC con una eficiencia del 11 % utilizando YD-2 (porfirina) como sensibilizador ligero (211). Además es en moléculas de porfirinas en las que se están basando las nuevas síntesis de moléculas llamadas donador-pi-aceptor donde la recombinación electrón-hueco queda casi bloqueada por poseer la

6. ADSORCIÓN DE PROTOPORFIRINA IX EN NANO-ESTRUCTURAS DE ZNO

misma molécula grupos funcionales donores y aceptores separados por el centro activo (el anillo de porfirina) (14–17).

Siguiendo la idea de encontrar nuevos materiales, el ZnO ha sido una alternativa al TiO₂ muy utilizada como material aceptor. La posición de los niveles de la banda de valencia y de conducción para ambos con respecto al nivel de vacío es muy similar. Ambos tienen una posición muy similar del mínimo de la banda de conducción y una banda prohibida de anchura similar (3.2eV). Una propiedad atractiva del ZnO es su anisotropía, lo que permite el crecimiento de nanoestructuras monocristalinas con simetría cilíndrica que se orientan a lo largo del eje c y muestran caras (10-10) bien definidas. (213–219). Tales estructuras ordenadas muestran la arquitectura ideal, proporcionando a los electrones un camino directo, optimizando la conductividad a lo largo del cable monocristalino, y minimizando el camino de los portadores de carga. Sin embargo, la eficiencia de las DSSCs basadas en ZnO son aún relativamente bajas comparado con las obtenidas en TiO₂. Por ejemplo, DSSCs basadas en nanopartículas muestran eficiencias < 6 % (220). Las eficiencias de las DSSCs que utilizan nanocilindros son incluso menores (221–225). Aunque la relativamente baja eficiencia ha sido frecuentemente atribuida a la baja recolección de luz debido a la disminución del área de contacto ZnO-molécula de los nanocilindros (226), se mostró recientemente que los nanocable de ZnO sensibilizados con tintes altamente absorbentes, como es el D149, pueden ser eficientes absorbiendo luz (en comparación con las redes aleatorias de nanopartículas) (225). Sin embargo, las fotocorrientes son todavía bajas con respecto a los dispositivos basados en nanopartículas, sugiriendo que o bien una pobre inyección o bien una fuerte recombinación son responsables de la limitada aplicabilidad de los estructuras de nanocables. Son varias las razones que pueden considerarse para explicar esta ineficiencia. Una posibilidad es la débil ligadura del compuesto sensibilizador a la superficie de los nanocilindros. Otra razón propuesta es la reacción de los compuestos acidificados con la superficie del ZnO (227–229): como ocurre con las nanopartículas, la solubilidad del ZnO en soluciones ácidas podría resultar en la degradación de la interfase durante la inmovilización del tinte (227).

Para obtener un mejor entendimiento de las propiedades químicas y físicas de las superficies de ZnO sensibilizadas con compuestos orgánicos, hemos analizado el acoplamiento de porfirinas a monocristales de bajo índice de ZnO y a estructuras de

nanocilindro monocristalinos. Se ha utilizado la espectroscopia de absorción para proporcionar información específica de cada elemento y de cada enlace. La elección de la Protoporfirina IX como compuesto sensibilizador ha sido motivado por la presencia de grupos carboxílicos, que proporciona un anclaje sólido a la superficie del óxido metálico y por su simplicidad estructural, una geometría plana que permite la caracterización de su orientación por medio de medidas dependientes de la polarización en NEXAFS. Entonces, consideramos este sistema Protoporfirina IX en ZnO como un modelo para el entendimiento del comportamiento de otros compuestos sensibilizadores utilizados con mayor frecuencia que contienen grupos COOH para el anclaje, como el D149 o N719.

Las medidas experimentales de absorción de rayos X requieren el uso de instalaciones sincrotrón. Las aquí presentadas han sido desarrolladas en las instalaciones de ALS (Advanced Light Source-Lawrence Berkeley National Laboratory) y en las instalaciones del SRC (Synchrotron Radiation Center - University of Wisconsin). En ambas instalaciones se prepararon las muestras *ex-situ* en un laboratorio anexo a la estación de medida. Cabe destacar que la geometría de trabajo para la incidencia de la radiación es incidencia normal para el caso de la polarización de la luz paralela a la superficie e incidencia rasante ($\sim 30^\circ$) para la polarización con contribución mayoritaria de la polarización normal a la superficie.

6.1.1. Superficies de ZnO

El ZnO es un semiconductor transparente en el espectro visible que presenta un gap de energía de 3.2 eV. El ZnO cristaliza en la forma cristalina de Wurtzita, sistema cristalino hexagonal donde los átomos de zinc y oxígeno están coordinados de forma tetraédrica (Figura 6.2). En el ZnO, cada ión Zn^{2+} está rodeado por cuatro iones O^{2-} y viceversa. Esta estructura puede ser descrita esquemáticamente alternando planos de O y Zn apilados a lo largo del eje C. Esto da lugar a la formación de planos polares o no polares dependiendo de si son paralelos o perpendiculares a la dirección C. Los planos no polares (10-10) contienen el mismo número de iones de Zn que de O. Esta formado por medio de la ruptura del mismo número de enlaces de oxígeno y de zinc. Los planos polares solo contiene o átomos de O o de Zn. Esta estructura cristalina favorece la formación de nanoestructuras con simetría cilíndrica orientadas siguiendo la dirección C permitiendo la formación preferente de tres caras: La superficie polar

6. ADSORCIÓN DE PROTOPORFIRINA IX EN NANO-ESTRUCTURAS DE ZNO

(0001), que está nominalmente terminada en átomos de Zn, la superficie opuesta polar (000-1) terminada en O y la superficie no polar (10-10).

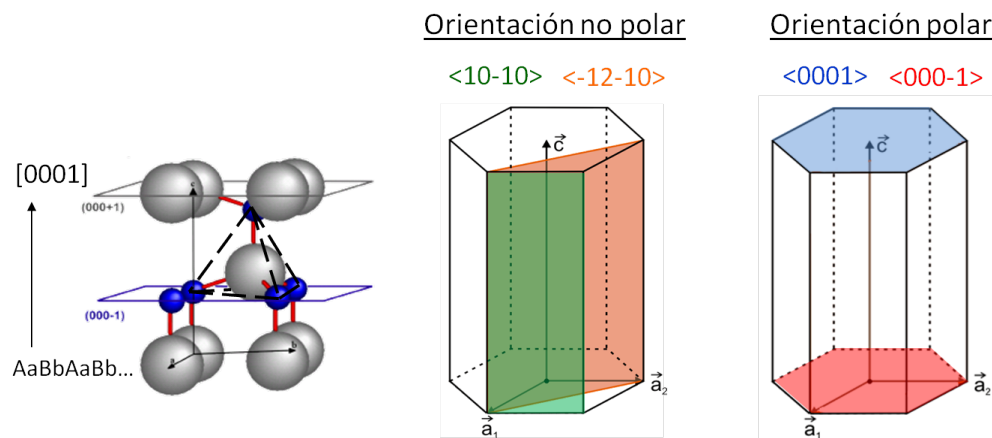


Figura 6.2: Estructura cristalográfica de ZnO - Esquema de la estructura Wurtzita de los cristales de ZnO indicando los planos polares y no polares que surgen al cortar el cristal en las direcciones perpendiculares o paralelas a la dirección del eje C.

Los nanocilindros de ZnO que hemos utilizado en esta tesis han sido sintetizados por CIDETEC, en el marco de un proyecto de colaboración. Estas nanoestructuras son electro-depositadas por medio de la reducción de oxígeno molecular disuelto en una disolución de cloruro de zinc (219, 230). Como puede verse en la imagen de SEM de la Figura 6.3, las muestras de nanocilindros poseían una estructura recta bien definida perpendicular al sustrato, lo que indica una gran cristalinidad. En esta figura se muestran imágenes del corte transversal y de la vista desde arriba de la estructura de nanocilindros. El diámetro medio de los nanocilindros y su longitud es de alrededor de 200 y 700 nm respectivamente. Los cilindros presentan una morfología de columna de sección hexagonal que junto con los patrones de difracción de rayos X, indica que los nanocilindros crecen con el eje C perpendicular al sustrato y la caras de orientación (10-10) en las superficies laterales.

6.1.2. Procedimientos de inmovilización de las moléculas (sensibilización)

En este capítulo en lugar de inmovilizar las moléculas por sublimación en condiciones de UHV, hemos utilizado una aproximación más aplicada. La sensibilización de

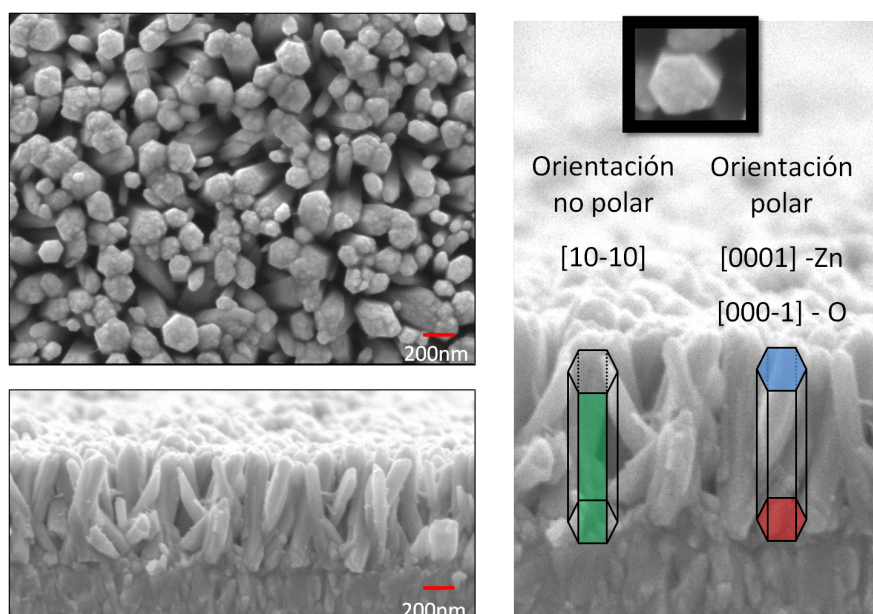


Figura 6.3: SEM-Nanocilindros de ZnO - Imágenes SEM, vista superior y lateral, de los nanocilindros de ZnO crecidos por electro-deposición.

las superficies de ZnO fueron realizadas desde disolución siguiendo dos procedimientos ligeramente diferentes:

Procedimiento 1. Este procedimiento está basado en el que se utiliza en la fabricación de prototipos de células solares empleando otros tintes, como la indolina D149 (224, 225). Se prepararon 20 ml de una disolución compuesta de 2.25 mg de la molécula y 3.14 mg de ácido quenodesoxicólico (CDCA) utilizando etanol como disolvente. El CDCA se incluye en las disoluciones de células solares para evitar la aglomeración de las moléculas fotosensibles. Las muestras de ZnO son sumergidas en la disolución durante 20 minutos. Finalmente, se lavan las muestras con etanol puro para retirar el exceso de moléculas adsorbidas físicamente y se introducen en el sistema de UHV para su análisis. Las muestras fueron analizadas por NEXAFS sin una preparación adicional en vacío.

Procedimiento 2. Modificación del procedimiento anterior en el que se eliminan las moléculas de CDCA de la disolución. Se prepararon 20 ml de solución utilizando 2.25 mg de protoporfirinas en etanol. De igual manera que en el anterior las muestras de

6. ADSORCIÓN DE PROTOPORFIRINA IX EN NANO-ESTRUCTURAS DE ZNO

ZnO son sumergidas en la solución pero en esta ocasión por un tiempo de 90 minutos. Durante la inmersión, la solución es sonicada para prevenir la formación de agregados de moléculas. Tras la sensibilización las muestras se lavaron copiosamente con etanol para retirar posibles restos.

En este trabajo hemos utilizado cuatro variantes diferentes de la Protoporfirina IX: Protoporfirina IX (H2PPIX), Zinc (II) Protoporfirina IX (ZnPPIX), Cloruro de Cobalto (II) protoporfirina IX (Cl-CoPPIX) y dimetil-ester protoporfirina IX (H2PPIXester).

6.2. Anclaje de las moléculas a los nanocilindros de ZnO

Uno de los aspectos fundamentales en el diseño de las DSSC es la elección del grupo de anclaje del tinte fotosensible a la superficie del óxido metálico, en nuestro caso ZnO. Este determinará el recubrimiento de tinte y puede utilizarse para aumentar la eficiencia de la inyección de electrones en el ZnO. Los ácidos carboxílico o fosfórico se han identificado como los más eficientes para la funcionalización de superficies y nanopartículas de TiO₂ (231–234). Igualmente, hemos visto que este es el grupo que gobierna el anclaje de estas moléculas en superficies metálicas como el cobre. Para comprobar si el grupo carboxilo es también aplicable con superficies de ZnO, hemos inmovilizado tres variaciones ligeramente diferentes de Protoporfirina IX en muestras de nanocilindros de ZnO: H2PPIX y Cl-CoPPIX, ambas contienen dos grupos propiónicos, y la H2PPIXester, en la que los grupos carboxílicos han sido reemplazados por grupos ester.

Los espectros de NEXAFS de estas superficies de ZnO funcionalizadas han sido utilizados para determinar la cantidad de tinte adsorbido y su enlace químico a la superficie. Dado que el N solo está presente en la molécula, esta medida es altamente específica. La Figura 6.4 muestra los espectros de las moléculas anteriormente indicadas inmovilizadas siguiendo el Procedimiento 1. Las líneas continuas en la Figura 6.4 corresponde a las tres moléculas después de la sensibilización normalizadas al espectro de la superficie de nanocilindros de ZnO limpia. Las líneas punteadas corresponden al borde de absorción N1s de las moléculas en polvo (moléculas pegadas en cinta de C). Para el caso de H2PPIX y Cl-CoPPIX, se puede observar picos π^* intensos por debajo de 400 eV debidos a la molécula, mientras que para H2PPIXester no hay ninguna diferencia reseñable en comparación con la muestra limpia. Esta llamativa diferencia

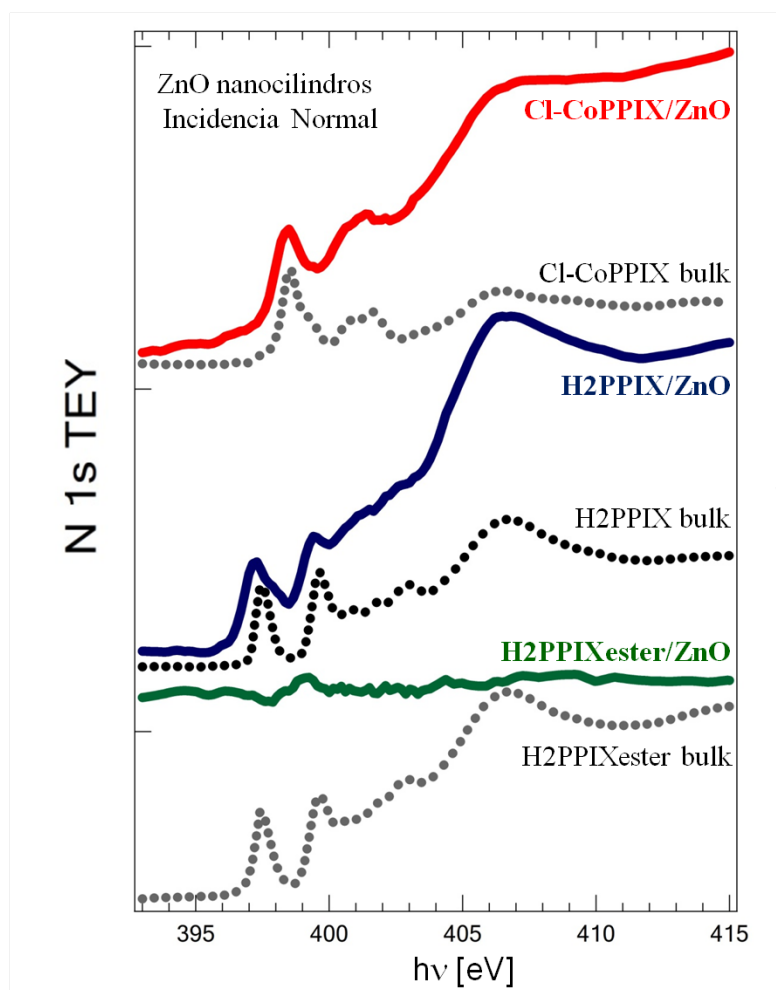


Figura 6.4: NEXAFS - Distintas Protoporfirina IX inmovilizadas en nanocilindros de ZnO por el Procedimiento 1 - Borde de absorción para el nivel interno N 1s de la molécula Cl-Co-Protoporfirina IX (Cl-CoPPIX), la Protoporfirina sin metalizar (H2PPIX), y la Dimetil-Protoporfirina-Ester (H2PPIXester), inmovilizados en nanocilindros de ZnO utilizando el Procedimiento 1 (líneas sólidas) comparado con la referencia medida a partir de la molécula en polvo (líneas discontinuas). H2PPIXester en ZnO es casi indetectable.

6. ADSORCIÓN DE PROTOPORFIRINA IX EN NANO-ESTRUCTURAS DE ZNO

demuestra que se puede obtener una sensibilización exitosa con las moléculas H2PPIX y Cl-CoPPIX pero no con la H2PPIXester. Dado que la única diferencia entre H2PPIX y H2PPIXester es la sustitución de los dos grupos carbonilos por dos ester formados con dos grupos metilo, los resultados de NEXAFS demuestran que el grupo carboxilo completo es fundamental para el anclaje de el tinte fotosensible.

El grupo carboxílico puede formar tanto enlaces tipo ester (C–O–) como enlaces tipo carboxilato (COO[−]). En el primer caso sólo se desprotona el oxígeno y solo es este átomo el que se enlaza a la superficie mientras el otro permanece en su configuración C=O. En el caso del enlace tipo carboxilato también hay una desprotonación pero ambos O se convierten en equivalentes y los dos se enlazan a la superficie. El primer tipo de enlace favorece la inyección electrónica (235) y es el que hemos determinado para el Cu(110). Para moléculas como N3 o N179, ha sido demostrado que éstas se anclan siguiendo el mecanismo de la formación del carboxilato (233, 234, 236), aunque el enlace tipo ester puede ser inducido, mejorando la eficiencia de la célula (235). Para metaloprotoporfirinas IX, se ha insinuado que el tipo de enlace con el rutilo (TiO₂) se realiza mediante la desprotonación del carboxilo y la formación del grupo carboxilato (53, 237). Desafortunadamente, la presencia de átomos de oxígeno en la superficie hace prácticamente imposible el análisis del borde de absorción O1s para obtener información sobre el tipo de enlace (también se tomaron medidas de XPS pero los átomos de la superficie enmascaran cualquier contribución proveniente de la molécula).

Los espectros de las moléculas adsorbidas mostrados en la Figura 6.4 son muy similares a los espectros de las moléculas en volumen medidas desde muestras de polvo (líneas punteadas). La principal diferencia es el rápido aumento del fondo para altas energías de fotón que está probablemente asociado con la incertidumbre en la sustracción del fondo debido a la baja razón señal/fondo para una monocapa de moléculas en ZnO. Los picos π^* son prácticamente idénticos, indicando que el macrociclo no está involucrado en el enlace entre la molécula y la superficie cuando se utiliza el Procedimiento 1 para la sensibilización.

Sin embargo, cuando cambiamos el método de sensibilización, hemos detectado cambios sustanciales en los espectros de NEXAFS de las moléculas durante el proceso de adsorción, como se muestra en la Figura 6.5. En este caso, utilizamos el Procedimiento 2 para la funcionalización del ZnO con las moléculas con ácidos carboxílicos, H2PPIX. En la Figura 6.5 también se incluye como referencia el espectro de ZnO funcionalizado con

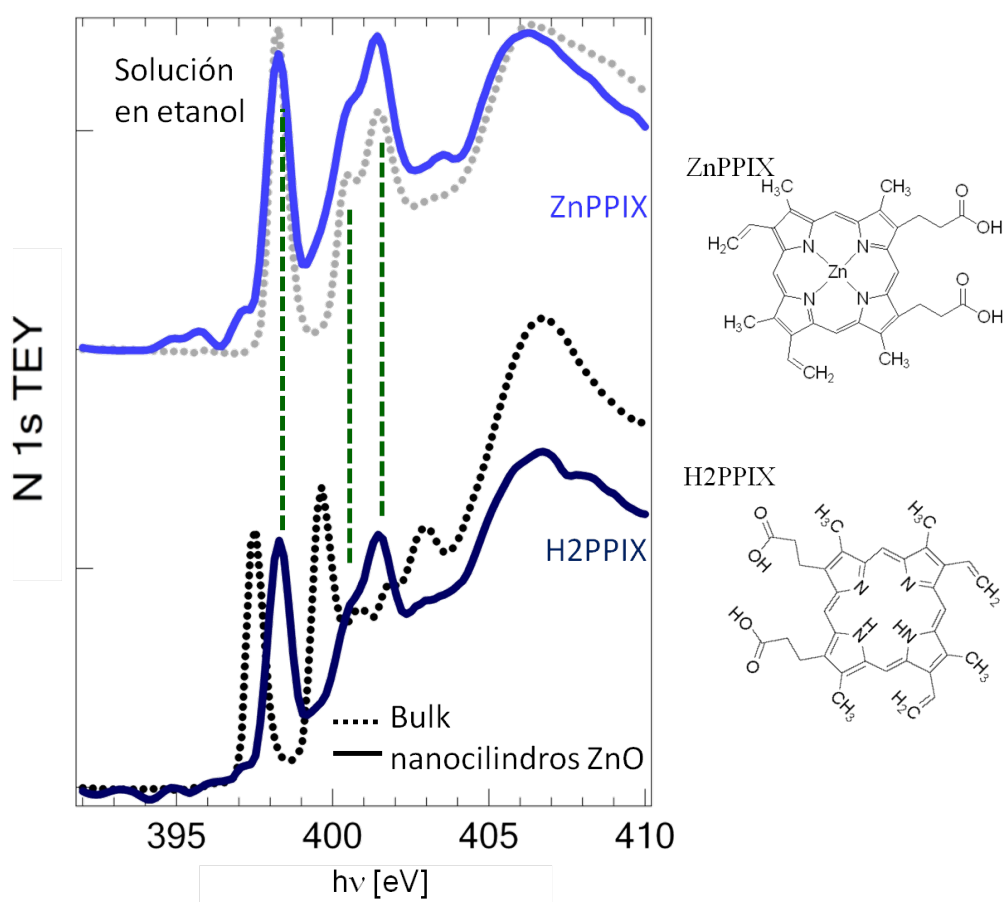


Figura 6.5: NEXAFS -Distintas Protoporfirina IX inmovilizadas en nanocilindros de ZnO por el Procedimiento 2 Borde de absorción para el nivel interno N 1s de las moléculas H2-, Zn- y Cl-Co-PPiX inmovilizadas en nanocilindros de ZnO utilizando el Procedimiento 2 (líneas sólidas) comparado con la referencia medida a partir de la molécula en polvo (líneas discontinuas).

6. ADSORCIÓN DE PROTOPORFIRINA IX EN NANO-ESTRUCTURAS DE ZNO

el Procedimiento 2 usando ZnPPiX. Como en la Figura 6.4, la línea continua muestra el espectro de las moléculas adsorbidas en la muestra de nanocilindros y la punteada la referencia del polvo. La mayor diferencia entre las moléculas adsorbidas y el polvo tiene lugar para H2PPiX, fijada utilizando el Procedimiento 2. El pico π^* cerca de 400 eV se ha corrido significativamente, indicando un cambio químico mayor que el experimentado por las otras moléculas durante la adsorción. Haciendo una inspección más detallada, se encuentra que el espectro se ha transformado llegando a ser similar al que presentan las moléculas metalizadas (aparece destacado por medio de líneas verticales). Por lo tanto, concluimos que la molécula toma átomos de Zn de la superficie durante la inmovilización y se metaliza. Este proceso es similar al que hemos descrito en el Capítulo 3 para la adsorción de H2PPiX a temperatura ambiente y en el Capítulo 4 para la H2Pc tras un calentamiento en Cu monocristalino. En ZnO solamente una pequeña fracción de H2PPiX permanecen intactas, siendo metalizadas la mayoría.

Para ZnPPiX, la forma general del espectro tras la adsorción es similar a la referencia. No obstante, se pueden detectar algunas diferencias significativas en las energías 397.5 y 399.7 eV, donde aparecen dos nuevas resonancias π^* . Sus posiciones coinciden con las resonancias π^* para la Protoporfirina IX sin metalizar. Lo que podría significar que algunas moléculas en contacto con la superficie han perdido el átomo metálico. Entonces, tendríamos el proceso inverso a la metalización. Esta reacción, que hemos intentado identificar sin éxito en el Capítulo 5, se ha identificado en un trabajo previo en TiO₂ (53), donde combinando XPS y NEXAFS se demostró que una fracción de las moléculas adsorbidas en la superficie (110) del rutilo pierde su átomo central.

Para la Cl-CoPPiX (no mostradas), no hemos observado ningún cambio significativo. Ambos picos y sus intensidades relativas permanecen iguales después de la sensibilización mediante el Procedimiento 2. En esta molécula, el núcleo de cobalto está protegido por medio de un átomo de Cl para prevenir la oxidación. Esta protección puede inhibir la interacción del núcleo metálico con el sustrato y prevenir su desmetalización como se observó en las moléculas ZnPPiX.

En TiO₂, se ha establecido que el CDCA se coabsorbe con el tinte, previniendo la formación de agregados moleculares por medio de puentes de H (238–243). De hecho, se ha documentado que esta coadsorción mejora tanto la fotocorriente como el fotovoltaje de las DSSCs. Por medio de experimentos complementarios de XPS, hemos determinado que hay también coadsorción en las superficies de ZnO. Comparando las

6.3 Inmovilización en superficies monocristalinas de ZnO.

intensidades relativas de C 1s y N 1s después de la inmovilización siguiendo ambos procesos en superficies de ZnO, encontramos que hay una cierta cantidad de CDCA coadsorbida junto con la H2PPIX. La presencia de CDCA podría inhibir la reactividad del centro del anillo con los iones de Zn, previniendo la metalización observada en el Procedimiento 2. Sin embargo, hemos realizado experimentos complementarios funcionalizando ZnO con H2PPIX con el Procedimiento 2, pero variando el tiempo de inmovilización, reduciéndolo a 20 minutos para hacerlo comparable con los tiempos utilizados en el procedimiento 1. Estos experimentos no muestran una clara metalización, indicando que este efecto es debido a la larga exposición durante la inmovilización.

En conclusión, es importante tener el control de los métodos de inmovilización ya que pueden inducir cambios que afectan a las propiedades del tinte y por tanto a las propiedades de las aplicaciones DSSC.

6.3. Inmovilización en superficies monocristalinas de ZnO.

La formación de capas bien organizadas de moléculas en superficies de óxido metálicos es importante para la eficiencia de los DSSCs. Capas desordenadas o agregados moleculares inhiben la transferencia de carga desde el LUMO molecular hacia la banda de conducción del óxido metálico. También una mayor densidad de moléculas sensibilizadoras mejora la recolección de la luz. Además, una sólida conexión de las moléculas con el aceptor de electrones mejora la inyección de carga.

Para las protoporfirinas, la situación ideal será la formación de capas ordenadas donde los macrociclos estén paralelos unos a otros y perpendiculares a la superficie, anclándose únicamente por los dos grupos carboxílicos. Si las moléculas se posan planas en la superficie, el recubrimiento será menor y consecuentemente la absorción de luz disminuiría.

Para investigar la organización de estas moléculas en la superficie, hemos realizado medidas de NEXAFS dependientes de la polarización de moléculas H2PPIX fijadas siguiendo el Procedimiento 1 a las tres superficies cristalinas de bajo índice de ZnO, a saber ZnO(10-10), ZnO(0001) y ZnO(000-1) que exhiben los nanocilindros. La superficie ZnO(10-10) es no polar y por tanto la de menor energía. Las superficies polares ZnO(0001) y ZnO(000-1) son inestables y reconstruyen en estructuras muy complejas

6. ADSORCIÓN DE PROTOPORFIRINA IX EN NANO-ESTRUCTURAS DE ZNO

para reducir su energía electrostática (244–247). Nominalmente, la superficie ZnO(0001) termina en átomos de Zn y la ZnO(000-1) en átomos de oxígeno.

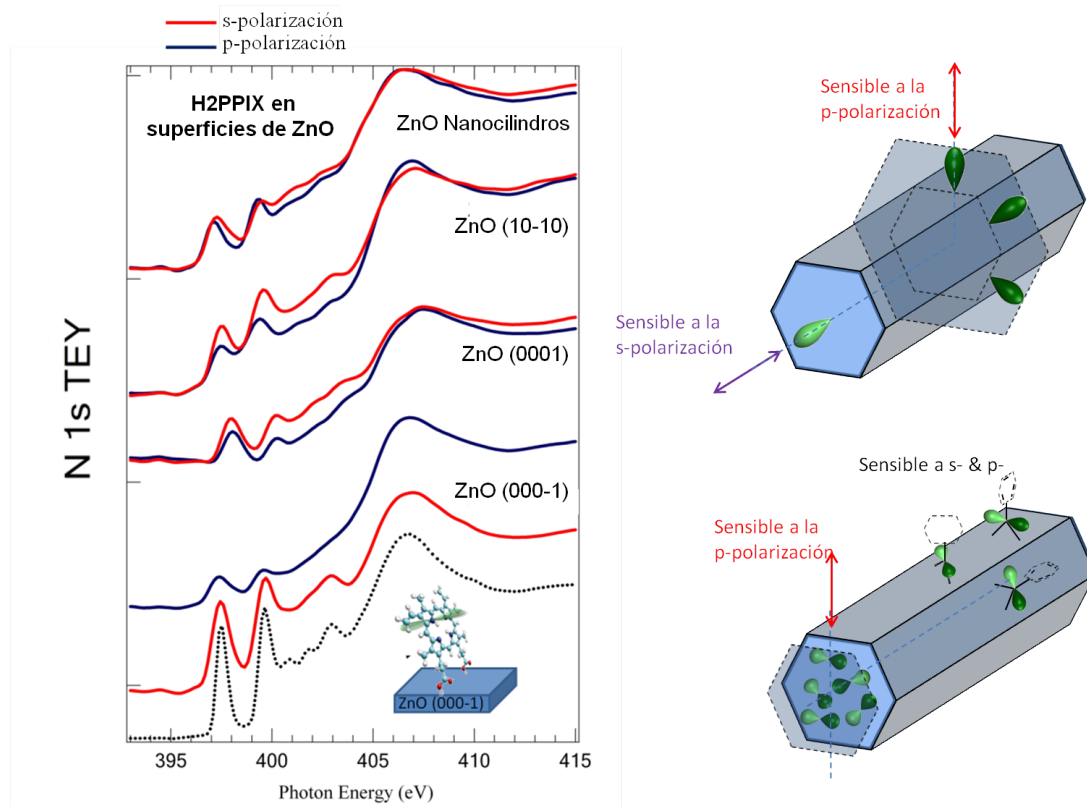


Figura 6.6: NEXAFS - Dependencia con la polarización de la molécula H2PPIX adsorbida en superficies de ZnO - La líneas rojas representan el espectro para la polarización paralela a la superficie y las líneas azules para la polarización a 30° de la normal. La superficie ZnO (000-1). nominalmente terminada en átomos de O, exhibe una fuerte dependencia con la polarización y el mayor recubrimiento. El detalle incluido en la figura ilustra la configuración de la molécula erguida sobre la superficie ZnO (000-1).

La Figura 6.6 muestra la dependencia con la polarización del borde de absorción N 1s para las tres superficies y los nanocilindros de ZnO. El Procedimiento 1 fue utilizado para la inmovilización en los cuatro casos ya que, de este modo, se favorecerá que solo el grupo carboxílico interaccione químicamente con la superficie. Los espectros rojos se corresponden con los medidos a incidencia normal (el vector de campo eléctrico paralelo a la superficie) y las líneas azules a 30° desde la normal (el vector de campo eléctrico es prácticamente perpendicular a la superficie). El trazo discontinuo de color negro en la parte inferior de la figura corresponde con el polvo molecular.

6.3 Inmovilización en superficies monocristalinas de ZnO.

El borde de absorción N 1s para las moléculas de H2PPIX inmovilizadas en la superficie de ZnO(000-1), parte inferior de la Figura 6.6, depende claramente de la polarización. Cuando vamos de la incidencia normal a 60°, los picos π^* por debajo de 404 eV se hacen menos intensos que las resonancias σ^* a 407 eV. Por tanto el elemento de la matriz dipolar asociado con las excitaciones π^* tiene un máximo cuando el vector campo eléctrico es perpendicular al plano del anillo tetrapirrónico de H2PPIX. Esta observación muestra que las moléculas están orientadas casi perpendiculares a la superficie, como se ilustra en el detalle de la figura. Esta orientación es favorable para una alta eficiencia de células solares, como se discutió antes.

Esta dependencia con la polarización es diferente a la observada en las otras caras cristalinas. La Figura 6.6 muestra la dependencia angular de los bordes de absorción del N 1s para las tres caras cristalinas y para la superficie nanoestructurada. Para la superficie ZnO (0001), la otra cara polar, la dependencia con la polarización es casi indetectable. La posición de los picos π^* no indican ninguna metalización.

La superficie no polar ZnO (10-10) exhibe una débil dependencia con la polarización con tendencia a estar verticales, de manera similar a ZnO (000-1). Para la muestra de nanocilindros, no se observa ninguna dependencia con la polarización. Esto esta de acuerdo con su estructura, que es una combinación de paredes de superficies en la orientación ZnO(10-10) y una superficie en la parte de arriba que en principio podemos identificar con la ZnO(0001) (219).

De la intensidad relativa de los picos π^* en el borde de absorción N 1s con respecto al fondo de ZnO, es posible inferir el recubrimiento relativo de las diferentes superficies. La superficie con mayor densidad de moléculas es la ZnO(000-1), que es la que tiene mayor dependencia con la polarización. Tal aumento de la orientación molecular es a menudo observado en las monocapas de alto recubrimiento. Este efecto puede explicarse como un efecto de saturación, donde la interacción entre las moléculas aumenta cuando su distancia se aproxima al radio de van der Waals.

Este resultado ayuda a explicar las bajas eficiencias observadas para las DSSCs utilizando nanocilindros de ZnO en lugar de nanopartículas orientadas aleatoriamente (224, 225). La mayoría del área de la superficie de los nanocilindros son sus caras laterales, es decir las superficies (10-10) no polares, que presentan un menor recubrimiento de moléculas. En las nanopartículas las caras polares son igual de frecuentes, o incluso más que las no polares, con lo que el recubrimiento de moléculas puede ser

6. ADSORCIÓN DE PROTOPORFIRINA IX EN NANO-ESTRUCTURAS DE ZNO

mayor. Consecuentemente, es crítico encontrar una fijación química eficiente para anclar las moléculas a la superficie no polar para aprovechar la topología cristalina de los nanocilindros.

6.4. Ataque químico en la interfase

Como discutiremos a continuación, hay otra posible explicación para la no dependencia con la polarización y para el bajo recubrimiento de las superficies de ZnO: el ataque químico de la superficie inducido por la solución ácida del Procedimiento 1.

Otro obstáculo para la utilización del ZnO como material aceptor para la DSSCs es su carácter inestable y su tendencia a disolverse en disoluciones ácidas (227, 229, 248–252). Por ejemplo, cuando el ZnO es sensibilizado con N3, se ha demostrado que se forman agregados de $N3/Zn^{2+}$ y son adsorbidos por la superficie de ZnO, lo que reduce la eficiencia de recolección de carga y la eficiencia de captación de luz de la célula (248). Incluso teniendo solamente dos grupos COOH por molécula, ha sido recientemente mostrado que las nanoestructuras con forma de flor son atacadas químicamente cuando se inmoviliza N719 y que a mayor tiempo de exposición a la solución a inmovilizar mayor el ataque (227). Para obtener una mejor perspectiva del problema hemos realizado medidas de NEXAFS en el borde de absorción 2p del Zn con monocristales y nanocilindros.

Como el ZnO crece en la estructura wurtzita, hay una diferencia en el espectro de NEXAFS dependiendo de si el campo eléctrico, E , es paralelo o perpendicular al eje C . La Figura 6.7 muestra este efecto. En el panel de la izquierda (Figura 6.7(A)), las líneas roja y azul corresponden a las medidas del borde Zn2p para el monocristal de Zn(10-10) para ambas polarizaciones con respecto al eje C (los mismos espectros pero con una dependencia inversa con la polarización se obtienen midiendo el cristal polares). El espectro rojo corresponde a la polarización de la luz paralela al eje C del cristal, es decir, perpendicular a la cara ZnO(10-10), y el espectro azul corresponde a la polarización de la luz perpendicular al eje C . Los colores en el panel de la derecha (Figura 6.7 (B)) son opuestos ya que la orientación del eje C está rotada 90° para las nanocolumnas. La diferencia más significativa en ambos casos es el pronunciado pico en torno a 1032 eV que aparece para la polarización paralela al eje C del cristal y la

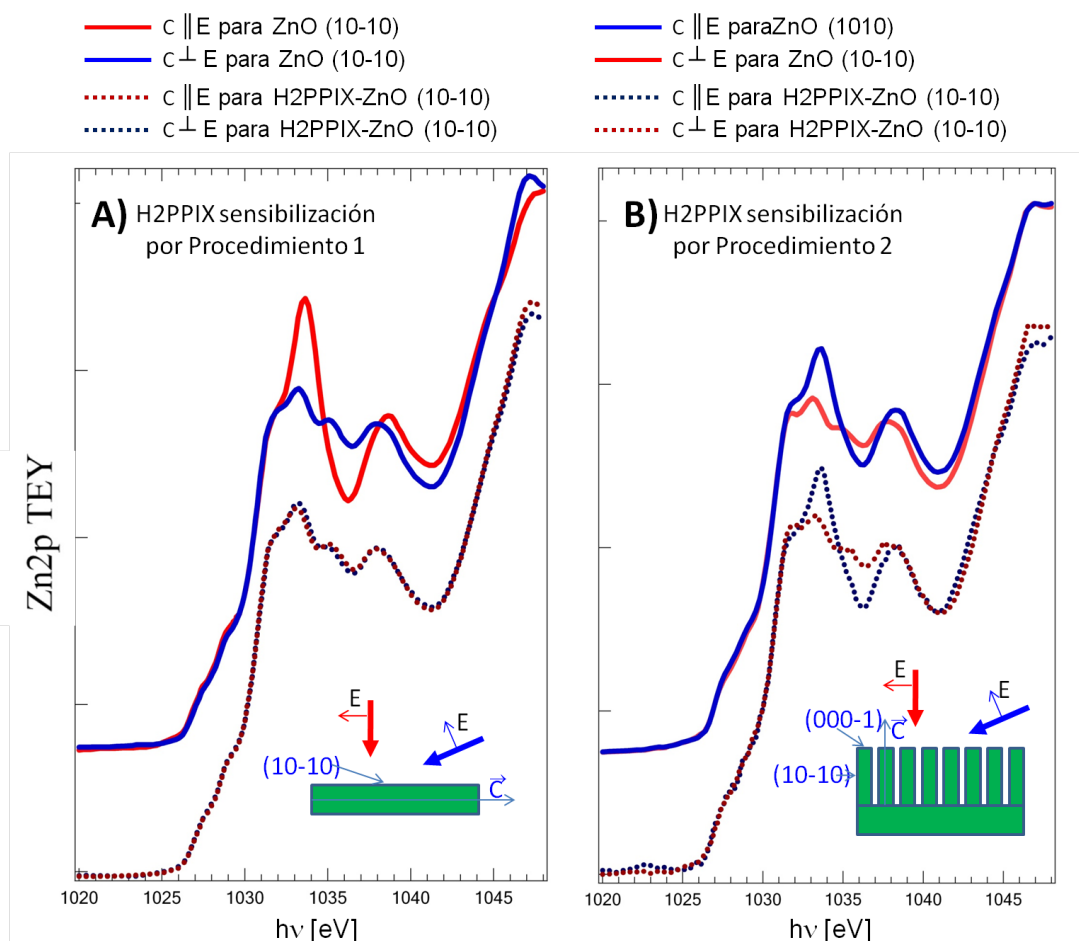


Figura 6.7: NEXAFS - Borde de absorción 2p del Zn para H₂PPIX en superficies de ZnO - La molécula H₂PPIX adsorbida en (A) monocristal ZnO(1010) y (B) nanocilindros de ZnO. En el caso (A) se utilizó el Procedimiento 1 para la inmovilización y en el caso (B) el Procedimiento 2. Las líneas solidas corresponden al sustrato pristino y las punteadas a las superficies fotosensibilizadas con las moléculas. Las líneas rojas son para la polarización paralela a la superficie (incidencia normal) y las azules para polarización a 30° de la normal (incidencia rasante a 30° de la superficie).

6. ADSORCIÓN DE PROTOPORFIRINA IX EN NANO-ESTRUCTURAS DE ZNO

pequeña contribución que se percibe como un hombro alrededor de la energía 1034 eV cuando la polarización es perpendicular.

Las reacciones de ataque químico son detectadas con el NEXAFS por la pérdida de la dependencia con la polarización que se interpreta como una pérdida de la cristalinidad de la región superficial (típicamente 5-10 nm para las pedidas con TEY). Los tintes compuestos de Protoporfirina IX, como sucede con el N179, tienen solamente dos grupos carboxílicos y podrían considerarse como sensibilizadores suaves (233). Sin embargo, en el Procedimiento 1 hay una fuente adicional de grupos carboxilo ya que la solución también contiene CDCA (224, 225, 253), que también se absorbe en la superficie. En la Figura 6.7(A), la línea punteada corresponde a los dos espectros medidos a ambas polarizaciones después de la sensibilización siguiendo el Procedimiento 1. En los espectros medidos a incidencia normal ($C \perp E$), el pico a 1032 eV desaparece completamente, y ambos espectros se convierten en equivalentes, indicando la pérdida de la cristalinidad en la superficie. Sin embargo, cuando las moléculas son inmovilizadas utilizando el Procedimiento 2 (curvas punteadas en la Figura 6.7 (B)) los espectros muestran la misma forma para el espectro y la dependencia con la polarización es todavía visible. Incluso el tiempo de sensibilización para el Procedimiento 2 fue más largo que en el Procedimiento 1 (90 minutos para el primero frente a 20 minutos para el otro), el ataque químico de la superficie no es tan evidente.

Estudios complementarios de AFM y NEXAFS confirman que la superficie de ZnO sufre un ataque químico en el proceso de funcionalización (254) y que éste es distinto para los dos procedimientos descritos aquí. Es más el ataque afecta de manera diferente a las superficies polares y no polares, ya que las primeras se ven menos afectadas.

6.5. Conclusiones

En resumen, hemos utilizado una técnica espectroscópica para investigar la química y la estructura electrónica en la interfase entre las moléculas fotosensibles y el electrodo aceptor de ZnO dentro del marco de su aplicación en DSSCs.

Para sustratos monocristalinos de ZnO, la adsorción de moléculas de protoporfirina tiene una gran dependencia de la orientación cristalográfica, con un mayor recubrimiento observado para las superficies normalmente acabadas en O ZnO (000-1). Esto tiene un gran efecto en el recubrimiento de los nanocilindros cuya estructura tiene un

interés para hacer dispositivos. Estos están orientados en la dirección $[0001]$ y entonces muestran principalmente la superficie no polar ZnO (10-10) en la cual la captación es pequeña. Estos hallazgos nos indican que se deben desarrollar nuevos métodos de anclaje para optimizarlos para ZnO (10-10).

La interferencia química depende de la disolución de sensibilización ya que la superficie de ZnO puede ser atacada. En ese caso, la dependencia con la orientación de la interfase química se pierde. Además, bajo ciertas condiciones de preparación (utilizando una solución de etanol con las moléculas del tinte), tiene lugar una reacción superficial donde el H2-Protoporfirina es sustituido por un átomo de Zn del sustrato. Tales reacciones en la interfase nos advierten de que mantener un control cuidadoso de la solución para inmovilizar las moléculas en ZnO es imprescindible para desarrollar procesos industriales de fabricación. Podría ser ventajoso desde el punto de vista de la eficiencia, no tanto desde el económico, el uso de química en fase gas depositando capas atómicas en condiciones de vacío.

6. ADSORCIÓN DE PROTOPORFIRINA IX EN NANO-ESTRUCTURAS DE ZNO

7

Conclusiones

En este capítulo final queremos recapitular las principales conclusiones obtenidas en el desarrollo de este trabajo de tesis doctoral.

El estudio de los modelos ideales con las técnicas de física de superficies sirven para entender los procesos que tienen lugar en sistemas menos controlados, donde las condiciones de preparación pueden determinar el resultado final de un dispositivo funcionalizado. Así, el estudio de los tetrapirroles en la superficie ideal de Cu(110) nos ha permitido identificar la reacción de coordinación por la que un anillo sin metalizar se metaliza con los átomos del sustrato. Gracias a haber realizado este análisis previo, hemos sido capaces de resolver problemas de relevancia tecnológica identificando los cambios observados en los sistemas Tetrapirrol/ZnO como procesos de metalización durante el procedimiento de funcionalización.

Igualmente, hemos identificado los ácidos carboxílicos de las moléculas de Protoporfirina IX como los grupos de anclaje de éstas a las superficies, tanto metálicas como óxidos. En ambas exhibe una tendencia a adquirir una geometría estructural en la que las moléculas tienden a separar el anillo tetrapirrrolíco de la superficie adquiriendo una inclinación con la superficie.

Este último efecto nos lleva a concluir la importancia de los grupos funcionales del anillo a la hora de auto-organización. dependiendo de estos hemos estudiado adsorciones con las moléculas ligeramente inclinadas (protoporfirinas), adsorciones en las que solo la primera capa de moléculas paralelas a la superficie son estables (ZnPc) y adsorción en con las moléculas planas pero aparentemente polimerizadas (ZnOEP).

7. CONCLUSIONES

De la misma manera hemos visto que los grupos funcionales pueden favorecer la conmensuración de las moléculas con respecto al sustrato y las moléculas pueden intervenir en la reestructuración total de la superficie de Cu(110).

Por último, también hemos determinado el hecho de adsorber las moléculas en la superficie puede inducir nuevas interacciones moleculares. En particular hemos determinado la formación de un extraño puente de H que hemos definido como puente de H coordinado. Éste involucra simultáneamente los cuatro átomos de N del anillo de una molécula, cuatro átomos de H y un átomo de O de un grupo carboxilo de la molécula adyacente.

Referencias

- [1] N. S. LEWIS AND G. W. CRABTREE. **Report on basic research needs for solar energy utilization.** *Office of Science- U.S. Department of Energy*, 2005. 2
- [2] M. GRÄTZEL. **Photoelectrochemical Cells.** *Nature*, **164**:338, 2001. 4
- [3] M. GRÄTZEL. **Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **164**(1-3):3–14, 2004. 4, 170, 171
- [4] LAURENCE M. PETER. **The Grätzel Cell: Where Next?** *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2**(15):1861–1867, 2011. 4
- [5] B. E. HARDIN, H. J. SNAITH, AND M. D. MCGEHEE. **The renaissance of dye-sensitized solar cells.** *Nature Photonics*, **6**(3):162–169, 2012. 4, 6
- [6] P. L. COOK, X. LIU, W. YANG, AND F. J. HIMPSEL. **X-ray absorption spectroscopy of biomimetic dye molecules for solar cells.** *Journal of Chemical Physics*, **131**(19), 2009. 4
- [7] P. L. COOK, W. YANG, X. LIU, J. M. GARCA-LASTRA, A. RUBIO, AND F. J. HIMPSEL. **Unoccupied states in Cu and Zn octaethyl-porphyrin and phthalocyanine.** *Journal of Chemical Physics*, **134**(20), 2011.
- [8] YUFENG ZHANG, SHANCAI WANG, TIMOTHY LEARMONTH, LUKASZ PLUCINSKI, A. Y. MATSUURA, SARAH BERNARDIS, CIAN O'DONNELL, JAMES E. DOWNES, AND KEVIN E. SMITH. **Electronic excitations in vanadium oxide phthalocyanine studied via resonant soft X-ray emission and resonant inelastic X-ray scattering.** *Chemical Physics Letters*, **413**(1?3):95–99, 2005.
- [9] Y. ALFREDSSON, H. RENSMO, A. SANDELL, AND H. SIEGBAHN. **Electronic structure of thin film TiOPc studied by means of X-ray absorption and photoelectron spectroscopies.** *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **174**(1-3):50 – 54, 2009. 4
- [10] D. VOET AND J. G. VOET. *Biochemistry*, 1995. 6
- [11] R. VAN GRONDELLE, J. P. DEKKER, T. GILLBRO, AND V. SUNDSTROM. *Biochim. Biophys. Acta*, **1**:1187, 1994. 6

REFERENCIAS

- [12] C. H. M. MARÉE, S. J. ROOSEDAAL, T. J. SAVENIJE, R. E. I. SCHROPP, T. J. SCHAAFSMA, AND F. H. P. M. HABRAKEN. **Photovoltaic effects in porphyrin polymer films and heterojunctions.** *Journal of Applied Physics*, **80**(6):3381–3389, 1996. 6
- [13] Y. HARIMA, H. OKAZAKI, Y. KUNUGI, K. YAMASHITA, H. ISHII, AND K. SEKI. **Formation of Schottky barriers at interfaces between metals and molecular semiconductors of p- and n-type conductances.** *Applied Physics Letters*, **69**(8):1059–1061, 1996. 6
- [14] QIANG PENG, KUYSON PARK, TONG LIN, MICHAEL DURSTOCK, AND LIMING DAI. **Donor- π -Acceptor Conjugated Copolymers for Photovoltaic Applications: Tuning the Open-Circuit Voltage by Adjusting the Donor/Acceptor Ratio.** *The Journal of Physical Chemistry B*, **112**(10):2801–2808, 2008. 6, 172
- [15] YOUSUKE OOYAMA, YOSHIHITO SHIMADA, SHOGO INOUE, TOMOYA NAGANO, YOUHEI FUJIKAWA, KENJI KOMAGUCHI, ICHIRO IMAE, AND YUTAKA HARIMA. **New molecular design of donor-[small pi]-acceptor dyes for dye-sensitized solar cells: control of molecular orientation and arrangement on TiO₂ surface.** *New J. Chem.*, **35**:111–118, 2011.
- [16] MAGDALENA MARSZALEK, SATYAWAN NAGANE, AMOL ICHAKE, ROBIN HUMPHRY-BAKER, VINCENT PAUL, SHAIK M. ZAKEERUDDIN, AND MICHAEL GRATZEL. **Tuning spectral properties of phenothiazine based donor-[small pi]-acceptor dyes for efficient dye-sensitized solar cells.** *J. Mater. Chem.*, **22**:889–894, 2012. 6
- [17] MICHAEL GRAETZEL, RENE A J JANSSEN, DAVID B MITZI, AND EDWARD H SARGENT. **Materials interface engineering for solution-processed photovoltaics.** *Nature*, **488**(7411):304–312, 2012. 6, 140, 172
- [18] ASWANI YELLA, HSUAN-WEI LEE, HOI NOK TSAO, CHENYI YI, ARAVIND KUMAR CHANDIRAN, MD.KHAJA NAZEERUDDIN, ERIC WEI-GUANG DIAU, CHEN-YU YEH, SHAIK M ZAKEERUDDIN, AND MICHAEL GRAETZEL. **Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency.** *Science*, **334**(6056):629–634, 2011. 6, 140
- [19] P. S. *et al.* JOHNSON. **Electronic Structure of Ru- vs. Fe-Based Dye Molecules.** *J. Chem. Phys.*, **enviado, comunicación interna**, 2012. 6
- [20] JUAN A. ANTA, ELENA GUILLÉN, AND RAMÓN TENA-ZAERA. **ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells.** *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**(21):11413–11425, 2012. 7
- [21] D. C. LOOK, D. C. REYNOLDS, J. R. SIZELOVE, R. L. JONES, C. W. LITTON, G. CANTWELL, AND W. C. HARSCH. **Electrical properties of bulk ZnO.** *Solid State Communications*, **105**(6):399–401, 1998. 7

-
- [22] L. FORRO, O. CHAUVET, D. EMIN, L. ZUPPIROLI, H. BERGER, AND F. LÉVY. **High mobility n-type charge carriers in large single crystals of anatase (TiO₂).** *Journal of Applied Physics*, **75**(1):633–635, 1994.
 - [23] Z. L. WANG. **Nanostructures of zinc oxide.** *Materials Today*, **7**(6):26–33, 2004.
 - [24] C. F. KLINGSHIRN. **ZnO: Material, physics and applications.** *ChemPhysChem*, **8**(6):782–803, 2007. 7
 - [25] R. E. RUTHER, M. L. RIGSBY, J. B. GERKEN, S. R. HOGENDOORN, E. C. LANDIS, S. S. STAHL, AND R. J. HAMERS. **Highly stable redox-active molecular layers by covalent grafting to conductive diamond.** *Journal of the American Chemical Society*, **133**(15):5692–5694, 2011. 7
 - [26] IOANNIS ZEGKINOGLU, PETER L. COOK, PHILLIP S. JOHNSON, WANLI YANG, JINGHUA GUO, DAVID PICKUP, RUBÉN GONZÁLEZ-MORENO, CELIA ROGERO, ROSE E. RUTHER, MATTHEW L. RIGSBY, J. ENRIQUE ORTEGA, ROBERT J. HAMERS, AND F. J. HIMPEL. **Electronic Structure of Diamond Surfaces Functionalized by Ru(tpy)₂.** *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**(26):13877–13883, 2012. 7, 171
 - [27] JEAN-MARIE LEHN. **Supramolecular Chemistry: Receptors, Catalysts, and Carriers.** *Science*, **227**(4689):849–856, 1985. 8
 - [28] HUI LIU, TAKAOMI KOBAYASHI, AND HAIFENG YU. **Easy Fabrication and Morphology Control of Supramolecular Liquid-Crystalline Polymer Microparticles.** *Macromolecular Rapid Communications*, **32**(4):378–383, 2011. 8
 - [29] STEVEN C. ZIMMERMAN, FANWEN ZENG, DAVID E. C. REICHERT, AND SERGEI V. KOLOTUCHIN. **Self-Assembling Dendrimers.** *Science*, **271**(5252):1095–1098, 1996. 8
 - [30] THOMAS H. LABEAN, HAO YAN, JENS KOPATSCH, FURONG LIU, ERIK WINFREE, JOHN H. REIF, AND NADRIAN C. SEEMAN. **Construction, Analysis, Ligation, and Self-Assembly of DNA Triple Crossover Complexes.** *Journal of the American Chemical Society*, **122**(9):1848–1860, 2000.
 - [31] SVETLANA A. SUKHISHVILI AND STEVE GRANICK. **Layered, Erasable Polymer Multilayers Formed by Hydrogen-Bonded Sequential Self-Assembly.** *Macromolecules*, **35**(1):301–310, 2001. 8
 - [32] S. GARCIA-GIL. *Theoretical Characterization of Metallic and Semiconducting Nanostructures by means of DFT using Localized Basis Sets.* PhD thesis, Universitat Autònoma de Barcelona, 2011. 13
 - [33] SVEN TOUGAARD. **Quantitative analysis of the inelastic background in surface electron spectroscopy.** *Surface and Interface Analysis*, **11**(9):453–472, 1988. 26
 - [34] S. TOUGAARD. **Practical algorithm for background subtraction.** *Surface Science*, **216**(3):343–360, 1989. 26

REFERENCIAS

- [35] J. H. SCOFIELD. **Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV.** *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **8**(2):129–137, 1976. 28
- [36] M. P. SEAH AND W. A. DENCH. **QUANTITATIVE ELECTRON SPECTROSCOPY OF SURFACES: A STANDARD DATA BASE FOR ELECTRON INELASTIC MEAN FREE PATHS IN SOLIDS.** *Surface and Interface Analysis*, **1**(1):2–11, 1979. 28
- [37] J. J. YEH AND I. LINDAU. **Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: 1 ? Z ? 103.** *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **32**(1):1–155, 1985. 29
- [38] S. TANUMA, C. J. POWELL, AND D. R. PENN. **Calculations of electron inelastic mean free paths (IMFPs): VI. Analysis of the gries inelastic scattering model and predictive IMFP equation.** *Surface and Interface Analysis*, **25**(1):25–35, 1997. 29
- [39] P. HOHENBERG AND W. KOHN. **Inhomogeneous Electron Gas.** *Physical Review*, **136**(3B):B864–B871, 1964. 30
- [40] W. KOHN AND L. J. SHAM. **Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.** *Physical Review*, **140**(4A):A1133–A1138, 1965. 30
- [41] W. OLOVSSON, E. HOLMSTRÖM, T. MARTEN, I. A. ABRIKOSOV, AND A. M. N. NILKLASSON. **Interface core-level shifts as a probe of embedded thin-film quality.** *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **84**(8), 2011. 31, 82
- [42] A. PASQUARELLO, M. S. HYBERTSEN, G. M. RIGNANESE, AND R. CAR. **Core-level shifts in Si(001)-SiO₂ systems: The value of first-principle investigations.** *Fundamental Aspects of Ultrathin Dielectrics on Si-Based Devices*, **47**:89–102, 1998. 31, 82
- [43] X. BLASE, ANTÔNIO J. R. DA SILVA, XUEJUN ZHU, AND STEVEN G. LOUIE. **Si 2p core-level chemical shifts at the H/Si(111)-(1×1) surface.** *Physical Review B*, **50**(11):8102–8105, 1994. 31, 82
- [44] E. PEHLKE AND M. SCHEFFLER. **Evidence for site-sensitive screening of core holes at the Si and Ge (001) surface.** *Physical Review Letters*, **71**(14):2338–2341, 1993. 31, 82, 83
- [45] J. M. SOLER, E. ARTACHO, J. D. GALE, A. GARCÍA, J. JUNQUERA, P. ORDEJÓN, AND D. SÁNCHEZ-PORTAL. **The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation.** *Journal of Physics Condensed Matter*, **14**(11):2745–2779, 2002. 31, 83
- [46] S. GARCÍA-GIL, A. GARCÍA, AND P. ORDEJÓN. **Calculation of core level shifts within DFT using pseudopotentials and localized basis sets.** *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, **85**(7):1–10, 2012. 31, 83

- [47] JOACHIM STÖHR. *NEXAFS spectroscopy*. Springer series in surface sciences. Springer-Verlag, Berlin ; New York, 1992. 92208091 Joachim Stöhr. ill. ; 25 cm. Includes bibliographical references (p. [363]-392) and index. Springer series in surface sciences ; 25. 42
- [48] J. TERSOFF AND D. R. HAMANN. **Theory of the scanning tunneling microscope**. *Physical Review B*, **31**(2):805–813, 1985. 48
- [49] J. M. GOTTFRIED AND H. MARBACH. **Surface-confined coordination chemistry with porphyrins and phthalocyanines: Aspects of formation, electronic structure, and reactivity**. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **223**(1-2):53–74, 2009. 59, 63, 64, 65, 66, 73, 78, 154
- [50] JOHANNES V. BARTH. **Fresh perspectives for surface coordination chemistry**. *Surface Science*, **603**(10?12):1533–1541, 2009.
- [51] H. YOSHIDA, K. TSUTSUMI, AND N. SATO. **Unoccupied electronic states of 3d-transition metal phthalocyanines (MPc: M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn) studied by inverse photoemission spectroscopy**. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **121**(1-3):83–91, 2001.
- [52] H. PEISERT, M. KNUPFER, AND J. FINK. **Electronic structure of partially fluorinated copper phthalocyanine (CuPCF4) and its interface to Au(1x0;0xa0;0)**. *Surface Science*, **515**(2?3):491–498, 2002. 59, 142, 144
- [53] A. RIENZO, L. C. MAYOR, G. MAGNANO, C. J. SATTERLEY, E. ATAMAN, J. SCHNADT, K. SCHULTE, AND J. N. O’SHEA. **X-ray absorption and photoemission spectroscopy of zinc protoporphyrin adsorbed on rutile TiO2 (110) prepared by in situ electrospray deposition**. *Journal of Chemical Physics*, **132**(8), 2010. 62, 63, 79, 140, 162, 178, 180
- [54] RUBÉN GONZÁLEZ-MORENO, PETER L. COOK, IOANNIS ZEGKINOGLU, XIAOSONG LIU, PHILLIP S. JOHNSON, WANLI YANG, ROSE E. RUTHER, ROBERT J. HAMERS, RAMÓN TENA-ZAERA, F. J. HIMPEL, J. ENRIQUE ORTEGA, AND CELIA ROGERO. **Attachment of Protoporphyrin Dyes to Nanostructured ZnO Surfaces: Characterization by Near Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy**. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**(37):18195–18201. 62
- [55] A. WEBER-BARGIONI, J. REICHERT, A. P. SEITSONEN, W. AUWÄRTER, A. SCHIFFRIN, AND J. V. BARTH. **Interaction of cerium atoms with surface-anchored porphyrin molecules**. *Journal of Physical Chemistry C*, **112**(10):3453–3455, 2008. 63, 64
- [56] A. KRETSCHMANN, M. M. WALZ, K. FLECHTNER, H. P. STEINRÜCK, AND J. M. GOTTFRIED. **Tetraphenylporphyrin picks up zinc atoms from a silver surface**. *Chemical Communications*, (6):568–570, 2007. 65, 66
- [57] J. M. GOTTFRIED, K. FLECHTNER, A. KRETSCHMANN, T. LUKASCZYK, AND H. P. STEINRÜCK. **Direct synthesis of a metalloporphyrin complex on a surface**. *Journal of the American Chemical Society*, **128**(17):5644–5645, 2006.

REFERENCIAS

- [58] T. E. SHUBINA, H. MARBACH, K. FLECHTNER, A. KRETSCHMANN, N. JUX, F. BUCHNER, H. P. STEINRÜCK, T. CLARK, AND J. M. GOTTFRIED. **Principle and mechanism of direct porphyrin metalation: Joint experimental and theoretical investigation.** *Journal of the American Chemical Society*, **129**(30):9476–9483, 2007. 64, 65, 66, 73, 154
- [59] F. BUCHNER, K. G. WARNICK, T. WÖLFLE, A. GÖRLING, H. P. STEINRÜCK, W. HIERINGER, AND H. MARBACH. **Chemical fingerprints of large organic molecules in scanning tunneling microscopy: Imaging adsorbate-substrate coupling of metalloporphyrins.** *Journal of Physical Chemistry C*, **113**(37):16450–16457, 2009.
- [60] F. BUCHNER, K. FLECHTNER, Y. BAI, E. ZILLNER, I. KELLNER, H. P. STEINRÜCK, H. MARBACH, AND J. M. GOTTFRIED. **Coordination of iron atoms by tetraphenylporphyrin monolayers and multilayers on Ag(111) and formation of iron-tetraphenylporphyrin.** *Journal of Physical Chemistry C*, **112**(39):15458–15465, 2008. 65, 66, 68, 109
- [61] Y. BAI, F. BUCHNER, M. T. WENDAHL, I. KELLNER, A. BAYER, H. P. STEINRÜCK, H. MARBACH, AND J. M. GOTTFRIED. **Direct metalation of a phthalocyanine monolayer on Ag(111) with coadsorbed iron atoms.** *Journal of Physical Chemistry C*, **112**(15):6087–6092, 2008. 65, 66
- [62] D. ÉCICJA, M. TRELKA, C. URBAN, P. DE MENDOZA, E. MATEO-MARTÍ, C. ROGERO, J. A. MARTÍN-GAGO, A. M. ECHAVARREN, R. OTERO, J. M. GALLEGOS, AND R. MIRANDA. **Molecular conformation, organizational chirality, and iron metalation of meso-tetramesitylporphyrins on copper(100).** *Journal of Physical Chemistry C*, **112**(24):8988–8994, 2008.
- [63] W. AUWÄRTER, A. WEBER-BARGIONI, S. BRINK, A. RIEMANN, A. SCHIFFRIN, M. RUBEN, AND J. V. BARTH. **Controlled metalation of self-assembled porphyrin nanoarrays in two dimensions.** *ChemPhysChem*, **8**(2):250–254, 2007. 64, 96
- [64] F. BUCHNER, V. SCHWALD, K. COMANICI, H. P. STEINRÜCK, AND H. MARBACH. **Microscopic evidence of the metalation of a free-base porphyrin monolayer with iron.** *ChemPhysChem*, **8**(2):241–243, 2007. 63, 64, 96
- [65] M. CHEN, X. FENG, L. ZHANG, H. JU, Q. XU, J. ZHU, J. M. GOTTFRIED, K. IBRAHIM, H. QIAN, AND J. WANG. **Direct synthesis of nickel(II) tetraphenylporphyrin and its interaction with a Au(111) surface: A comprehensive study.** *Journal of Physical Chemistry C*, **114**(21):9908–9916, 2010. 64
- [66] NICOLETA NICOARA, ELISA ROMÁN, JOSÉ M. GÓMEZ-RODRÍGUEZ, JOSÉ A. MARTÍN-GAGO, AND JAVIER MÉNDEZ. **Scanning tunneling and photoemission spectroscopies at the PTCDA/Au(111) interface.** *Organic Electronics*, **7**(5):287–294, 2006. 64
- [67] J. MÉNDEZ, R. CAILLARD, G. OTERO, N. NICOARA, AND J. A. MARTÍN-GAGO. **Nanostructured Organic Material: From Molecular Chains to Organic Nanodots.** *Advanced Materials*, **18**(15):2048–2052, 2006.

-
- [68] MANFRED MATENA, MEIKE STÖHR, TILL RIEHM, JONAS BJÖRK, SUSANNE MARTENS, S DYER, MATTHEW, MATS PERSSON, JORGE LOBO-CHECA, KATHRIN MÜLLER, MIHAELA ENACHE, HUBERT WADEPOHL, JÖRG ZEGENHAGEN, A JUNG, THOMAS, AND H GADE, LUTZ. **Aggregation and Contingent Metal/Surface Reactivity of 1,3,8,10-Tetraazaperopyrene (TAPP) on Cu(111).** *Chemistry ? A European Journal*, **16**(7):2079–2091, 2010. 64
 - [69] S. HAQ, F. HANKE, M. S. DYER, M. PERSSON, P. IAVICOLI, D. B. AMABILINO, AND R. RAVAL. **Clean coupling of unfunctionalized porphyrins at surfaces to give highly oriented organometallic oligomers.** *Journal of the American Chemical Society*, **133**(31):12031–12039, 2011. 64, 95, 106, 112, 113
 - [70] F. HANKE, S. HAQ, R. RAVAL, AND M. PERSSON. **Heat-to-connect: Surface commensurability directs organometallic one-dimensional self-assembly.** *ACS Nano*, **5**(11):9093–9103, 2011. 95, 112, 113
 - [71] F. KLAPPENBERGER, A. WEBER-BARGIONI, M. MARSCHALL, A. SCHIFFRIN, W. AUWÄRTER, AND J. V. BARTH. *J. Chem. Phys.*, **129**, 2008. 64, 95, 106
 - [72] M. IN’T VELD, P. IAVICOLI, S. HAQ, D. B. AMABILINO, AND R. RAVAL. **Unique intermolecular reaction of simple porphyrins at a metal surface gives covalent nanostructures.** *Chemical Communications*, (13):1536–1538, 2008. 64, 95, 113
 - [73] A. GULINO, I. FRAGALÀ, E. SCAMPORRINO, AND D. VITALINI. **Similarities and differences among monolayers of a free base porphyrin and its copper complex: Synthesis and characterization of a luminescent copper(II) porphyrin monolayer.** *Journal of Physical Chemistry C*, **111**(38):14125–14130, 2007. 68
 - [74] G. MELE, R. D. SOLE, G. VASAPOLLO, G. MARCÍ, E. GARCÍA-LÓPEZ, L. PALMISANO, J. M. CORONADO, M. D. HERNÁNDEZ-ALONSO, C. MALITESTA, AND M. R. GUASCITO. **TRMC, XPS, and EPR characterizations of polycrystalline TiO₂ porphyrin impregnated powders and their catalytic activity for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous suspension.** *Journal of Physical Chemistry B*, **109**(25):12347–12352, 2005. 68
 - [75] K. DILLER, F. KLAPPENBERGER, M. MARSCHALL, K. HERMANN, A. NEFEDOV, C. WÖLL, AND J. V. BARTH. **Self-metalation of 2H-tetraphenylporphyrin on Cu(111): An x-ray spectroscopy study.** *Journal of Chemical Physics*, **136**(1), 2012. 69, 78, 79, 90, 93, 105, 112
 - [76] J. XIAO, S. DITZE, M. CHEN, F. BUCHNER, M. STARK, M. DROST, H. P. STEINRÜCK, J. M. GOTTFRIED, AND H. MARBACH. **Temperature-dependent chemical and structural transformations from 2H-tetraphenylporphyrin to copper(II)-tetraphenylporphyrin on Cu(111).** *Journal of Physical Chemistry C*, **116**(22):12275–12282, 2012. 69, 112, 113
 - [77] G. POLZONETTI, V. CARRAVETTA, G. IUCCI, A. FERRI, G. PAOLUCCI, A. GOLDONI, P. PARENT, C. LAFFON, AND M. V. RUSSO. **Electronic structure of platinum**

REFERENCIAS

- complex/Zn-porphyrinato assembled macrosystems, related precursors and model molecules, as probed by X-ray absorption spectroscopy (NEXAFS): theory and experiment. *Chemical Physics*, **296**(1):87–100, 2004. 71, 148, 150
- [78] GAUTAM R. DESIRAJU. **Hydrogen Bridges in Crystal Engineering: Interactions without Borders**. *Accounts of Chemical Research*, **35**(7):565–573, 2002. 74, 75
- [79] DAVID R. WEYNA, TANISE SHATTOCK, PEDDY VISHWESHWAR, AND MICHAEL J. ZAWOROTKO. **Synthesis and Structural Characterization of Cocrystals and Pharmaceutical Cocrystals: Mechanochemistry vs Slow Evaporation from Solution**. *Crystal Growth Design*, **9**(2):1106–1123, 2009. 74
- [80] YUN BAI, MICHAEL SEKITA, MARTIN SCHMID, THOMAS BISCHOF, HANS-PETER STEINRUCK, AND J. MICHAEL GOTTFRIED. **Interfacial coordination interactions studied on cobalt octaethylporphyrin and cobalt tetraphenylporphyrin monolayers on Au(111)**. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**(17):4336–4344, 2010. 78
- [81] ALEX M. P. SENA, VERONIKA BRÁZDOVÁ, AND DAVID R. BOWLER. **Density functional theory study of the iron-based porphyrin haem(b) on the Si(111):H surface**. *Physical Review B*, **79**(24):245404, 2009. 79
- [82] S. STEPANOW, T. STRUNSKUS, M. LINGENFELDER, A. DMITRIEV, H. SPILLMANN, N. LIN, J. V. BARTH, CH WÖLL, AND K. KERN. **Deprotonation-driven phase transformations in terephthalic acid self-assembly on Cu(100)**. *Journal of Physical Chemistry B*, **108**(50):19392–19397, 2004. 80
- [83] M. E. CAÑAS-VENTURA, F. KLAPPENBERGER, S. CLAIR, S. PONS, H. BRUNE, K. KERN, T. STRUNSKUS, C. WÖLL, R. FASEL, AND J. V. BARTH. *J. Chem. Phys.*, **125**, 2006.
- [84] A. DMITRIEV, H. SPILLMANN, S. STEPANOW, T. STRUNSKUS, C. WÖLL, A. P. SEITSONEN, M. LINGENFELDER, N. LIN, J. V. BARTH, AND K. KERN. **Asymmetry induction by cooperative intermolecular hydrogen bonds in surface-anchored layers of achiral molecules**. *ChemPhysChem*, **7**(10):2197–2204, 2006. 80
- [85] J. N. O’SHEA, J. SCHNADT, P. A. BRIHWILER, H. HILLESHEIMER, N. MARTENSSONT, L. PATTHEY, J. KREMPASKY, C. WANG, Y. LUO, AND H. AGREN. **Hydrogen-bond induced surface core-level shift in isonicotinic acid**. *Journal of Physical Chemistry B*, **105**(10):1919–1920, 2001. 81, 82
- [86] J. N. O’SHEA, Y. LUO, J. SCHNADT, L. PATTHEY, H. HILLESHEIMER, J. KREMPASKY, D. NORDLUND, M. NAGASONO, P. A. BRÜHWILER, AND N. MÅRTENSSON. **Hydrogen-bond induced surface core-level shift in pyridine carboxylic acids**. *Surface Science*, **486**(3):157–166, 2001. 81, 82
- [87] F. TAKUSAGAWA AND A. SHIMADA. *Acta Crystallogr.*, **B32**:1925–1927, 1976. 82

-
- [88] J. SCHNADT, J. N. O'SHEA, L. PATTHEY, J. SCHIESSLING, J. KREMPASKÝ, M. SHI, N. MÅRTENSSON, AND P. A. BRÜHWILER. **Structural study of adsorption of isonicotinic acid and related molecules on rutile TiO₂(110) II: XPS.** *Surface Science*, **544**(1):74–86, 2003. 82
 - [89] WEINE OLOVSSON, CHRISTIAN GÖRANSSON, TOBIAS MARTEN, AND IGOR A. ABRIKOSOV. **Core-level shifts in complex metallic systems from first principle.** *physica status solidi (b)*, **243**(11):2447–2464, 2006. 82
 - [90] GUANGDE TU, YAOQUAN TU, OLAV VAHTRAS, AND HANS ÅGREN. **Core electron chemical shifts of hydrogen-bonded structures.** *Chemical Physics Letters*, **468**(4-6):294–298, 2009.
 - [91] F. BISTI, A. STROPPA, S. PICOZZI, AND L. OTTAVIANO. **Fingerprints of the hydrogen bond in the photoemission spectra of croconic acid condensed phase: An x-ray photoelectron spectroscopy and ab-initio study.** *Journal of Chemical Physics*, **134**(17), 2011. 82
 - [92] J. F. JANAK. **Proof that $\delta\epsilon/\delta n_i = \epsilon$ in density-functional theory.** *Physical Review B*, **18**(12):7165–7168, 1978. 82
 - [93] MARIA GRAZIA BETTI, PIERLUIGI GARGIANI, RICCARDO FRISENDA, ROBERTO BIAGI, ALBANO COSSARO, ALBERTO VERDINI, LUCA FLOREANO, AND CARLO MARIANI. **Localized and Dispersive Electronic States at Ordered FePc and CoPc Chains on Au(110).** *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**(49):21638–21644, 2010. 85
 - [94] ALBANO COSSARO, MICHELE PUPPIN, DEAN CVETKO, GREGOR Kladnik, ALBERTO VERDINI, MARCELLO CORENO, MONICA DE SIMONE, LUCA FLOREANO, AND ALBERTO MORGANTE. **Tailoring SAM-on-SAM Formation.** *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2**(24):3124–3129, 2011. 85, 89, 93
 - [95] R. GONZÁLEZ-MORENO, C. SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. TRELKA, R. OTERO, A. COSSARO, A. VERDINI, L. FLOREANO, M. RUIZ-BERMEJO, A. GARCÍA-LEKUE, J. A. MARTÍNGAGO, AND C. ROGERO. **Following the metalation process of protoporphyrin IX with metal substrate atoms at room temperature.** *Journal of Physical Chemistry C*, **115**(14):6849–6854, 2011. 85
 - [96] M. N. FARAGGI, C. ROGERO, A. ARNAU, M. TRELKA, D. ÉCIJA, C. ISVORANU, J. SCHNADT, C. MARTI-GASTALDO, E. CORONADO, J. M. GALLEGU, R. OTERO, AND R. MIRANDA. **Role of Deprotonation and Cu Adatom Migration in Determining the Reaction Pathways of Oxalic Acid Adsorption on Cu(111).** *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**(43):21177–21182, 2011. 85
 - [97] KASPER P. JENSEN AND U. L. F. RYDE. **Importance of proximal hydrogen bonds in haem proteins.** *Molecular Physics*, **101**(13):2003–2018, 2003. 86
 - [98] L. ZHANG, A. CHATTERJEE, M. EBRAHIMI, AND K. T. LEUNG. **Hydrogen-bond mediated transitional adlayer of glycine on Si (111) 7×7 at room temperature.** *Journal of Chemical Physics*, **130**(12), 2009. 88

REFERENCIAS

- [99] YIQUN BAI, XIAOSONG LIU, PETER COOK, NICHOLAS L. ABBOTT, AND F. J. HIMPEL. **Characterization of Surfaces Presenting Covalently Immobilized Oligopeptides Using Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy.** *Langmuir*, **26**(9):6464–6470, 2010. 93
- [100] F. BUCHNER, E. ZILLNER, M. RÖCKERT, S. GLÄEL, H. P. STEINRÜCK, AND H. MARBACH. **Substrate-mediated phase separation of two porphyrin derivatives on Cu(111).** *Chemistry - A European Journal*, **17**(37):10226–10229, 2011. 95, 113
- [101] M. S. DYER, A. ROBIN, S. HAQ, R. RAVAL, M. PERSSON, AND J. KLIMEŠ. **Understanding the interaction of the porphyrin macrocycle to reactive metal substrates: Structure, bonding, and adatom capture.** *ACS Nano*, **5**(3):1831–1838, 2011. 95, 112, 113
- [102] WILLI AUWÄRTER, FLORIAN KLAPPENBERGER, ALEXANDER WEBER-BARGIONI, AGUSTIN SCHIFFRIN, THOMAS STRUNSKUS, CHRISTOF WÖLL, YAN PENNEC, ANDREAS RIEMANN, AND JOHANNES V. BARTH. **Conformational Adaptation and Selective Adatom Capturing of Tetrapyridyl-porphyrin Molecules on a Copper (111) Surface.** *Journal of the American Chemical Society*, **129**(36):11279–11285, 2007. 95
- [103] M. EICHBERGER, M. MARSCHALL, J. REICHERT, A. WEBER-BARGIONI, W. AUWÄRTER, R. L. C. WANG, H. J. KREUZER, Y. PENNEC, A. SCHIFFRIN, AND J. V. BARTH. **Dimerization Boosts One-Dimensional Mobility of Conformationally Adapted Porphyrins on a Hexagonal Surface Atomic Lattice.** *Nano Letters*, **8**(12):4608–4613, 2008. 96
- [104] FLORIAN BUCHNER, JIE XIAO, ELISABETH ZILLNER, MIN CHEN, MICHAEL RÖCKERT, STEFANIE DITZE, MICHAEL STARK, HANS-PETER STEINRÜCK, J. MICHAEL GOTTFRIED, AND HUBERTUS MARBACH. **Diffusion, Rotation, and Surface Chemical Bond of Individual 2H-Tetraphenylporphyrin Molecules on Cu(111).** *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**(49):24172–24177, 2011. 96
- [105] GEOFFREY ROJAS, XUMIN CHEN, CAMERON BRAVO, JI-HYUN KIM, JAE-SUNG KIM, JIE XIAO, PETER A. DOWBEN, YI GAO, XIAO CHENG ZENG, WONYOUNG CHOE, AND AXEL ENDERS. **Self-Assembly and Properties of Nonmetalated Tetraphenyl-Porphyrin on Metal Substrates.** *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**(20):9408–9415, 2010. 96, 106
- [106] T. TERUI, T. SEKIGUCHI, Y. WAKAYAMA, T. KAMIKADO, AND S. MASHIKO. **Structural study of porphyrin isomers on metal substrates by using STM.** *Thin Solid Films*, **464-465**:384–387, 2004. 96
- [107] JENS BREDE, MATHIEU LINARES, STEFAN KUCK, JÖRG SCHWÖBEL, ALESSANDRO SCARFATO, SHIH-HSIN CHANG, GERMAR HOFFMANN, ROLAND WIESENDANGER, ROY LENSEN, PAUL H J KOUWER, JOHAN HOOGBOOM, ALAN E ROWAN, MARTIN BRÖRING, MARKUS FUNK, SVEN STAFSTRÖM, FRANCESCO ZERBETTO, AND ROBERTO LAZZARONI. **Dynamics of molecular self-ordering in tetraphenyl porphyrin monolayers on metallic substrates.** *Nanotechnology*, **20**(27):275602, 2009. 96

- [108] LAWRENCE H. DUBOIS, BERNARD R. ZEGARSKI, AND RALPH G. NUZZO. **Spontaneous organization of carboxylic acid monolayer films in ultrahigh vacuum. Kinetic constraints to assembly via gas-phase adsorption.** *Langmuir*, **2**(4):412–417, 1986. 105
- [109] M. WÜHN, J. WECKESSER, AND CH WÖLL. **Bonding and Orientational Ordering of Long-Chain Carboxylic Acids on Cu(111): Investigations Using X-ray Absorption Spectroscopy.** *Langmuir*, **17**(24):7605–7612, 2001. 106
- [110] MICHELLE L. GORDON, GLYN COOPER, CYNTHIA MORIN, TOHRU ARAKI, CÁSSIA C. TURCI, KONSTANTIN KAZNATCHEEV, AND ADAM P. HITCHCOCK. **Inner-Shell Excitation Spectroscopy of the Peptide Bond:? Comparison of the C 1s, N 1s, and O 1s Spectra of Glycine, Glycyl-Glycine, and Glycyl-Glycyl-Glycine.** *The Journal of Physical Chemistry A*, **107**(32):6144–6159, 2003. 106
- [111] G. KRESSE AND J. HAFNER. **Ab initio molecular dynamics for liquid metals.** *Physical Review B*, **47**(1):558–561, 1993. 106
- [112] G. KRESSE AND J. HAFNER. **Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metalamorphous- semiconductor transition in germanium.** *Physical Review B*, **49**(20):14251–14269, 1994.
- [113] G. KRESSE AND J. FURTHMÜLLER. **Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set.** *Computational Materials Science*, **6**(1):15–50, 1996.
- [114] G. KRESSE AND J. FURTHMÜLLER. **Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set.** *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **54**(16):11169–11186, 1996. 106
- [115] J. P. PERDEW, J. A. CHEVARY, S. H. VOSKO, K. A. JACKSON, M. R. PEDERSON, D. J. SINGH, AND C. FIOHAIS. **Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation.** *Physical Review B*, **46**(11):6671–6687, 1992. 106
- [116] P. E. BLÖCHL. **Projector augmented-wave method.** *Physical Review B*, **50**(24):17953–17979, 1994. 106
- [117] G. KRESSE AND D. JOUBERT. **From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method.** *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **59**(3):1758–1775, 1999. 106
- [118] Y. BAI, F. BUCHNER, I. KELLNER, M. SCHMID, F. VOLLNHALS, H. P. STEINRUCK, H. MARBACH, AND J. M. GOTTFRIED. *New J. Phys.*, **11**, 2009. 109
- [119] B. DEMPSEY, J. E. FALK, R. LEMBERG, AND R. K. MORTON. *Haematin Enzymes*, page 29, 1959. 109

REFERENCIAS

- [120] C. M. DOYLE, S. A. KRASNIKOV, N. N. SERGEEVA, A. B. PREOBRAJENSKI, N. A. VINOGRADOV, Y. N. SERGEEVA, M. O. SENGE, AND A. A. CAFOLLA. **Evidence for the formation of an intermediate complex in the direct metalation of tetra(4-bromophenyl)-porphyrin on the Cu(111) surface.** *Chemical Communications*, **47**(44):12134–12136, 2011. 112
- [121] J. K. GIMZEWSKI AND C. JOACHIM. **Nanoscale science of single molecules using local probes.** *Science*, **283**(5408):1683–1688, 1999. 112
- [122] C. JOACHIM, J. K. GIMZEWSKI, AND A. AVIRAM. **Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices.** *Nature*, **408**(6812):541–548, 2000.
- [123] F. MORESCO, G. MEYER, K. H. RIEDER, H. TANG, A. GOURDON, AND C. JOACHIM. **Conformational changes of single molecules induced by scanning tunneling microscopy manipulation: a route to molecular switching.** *Physical Review Letters*, **86**(4):672–675, 2001.
- [124] A. KÜHNLE, T. R. LINDEROTH, B. HAMMER, AND F. BESENBACHER. **Chiral recognition in dimerization of adsorbed cysteine observed by scanning tunnelling microscopy.** *Nature*, **415**(6874):891–893, 2002.
- [125] F. ROSEI, M. SCHUNACK, P. JIANG, A. GOURDON, E. LÆGSGAARD, I. STENSGAARD, C. JOACHIM, AND F. BESENBACHER. **Organic molecules acting as templates on metal surfaces.** *Science*, **296**(5566):328–331, 2002. 128, 132
- [126] M. SCHUNACK, E. LÆGSGAARD, I. STENSGAARD, AND F. BESENBACHER. **Bonding and ordering of decacyclene molecules on Cu(110) studied by scanning tunneling microscopy.** *Journal of Chemical Physics*, **117**(18):8493–8498, 2002. 128
- [127] J. V. BARTH, J. WECKESSER, C. CAI, P. GÜNTER, L. BÜRGI, O. JEANDUPEUX, AND K. KERN. **Building supramolecular nanostructures at surfaces by hydrogen bonding.** *Angewandte Chemie - International Edition*, **39**(7):1230–1234, 2000.
- [128] S. DATTA, W. TIAN, S. HONG, R. REIFENBERGER, J. I. HENDERSON, AND C. P. KUBIAK. **Current-voltage characteristics of self-assembled monolayers by scanning tunneling microscopy.** *Physical Review Letters*, **79**(13):2530–2533, 1997. 129
- [129] Z. J. DONHAUSER, B. A. MANTOOTH, K. F. KELLY, L. A. BUMM, J. D. MONNELL, J. J. STAPLETON, JR. PRICE D.W, A. M. RAWLETT, D. L. ALLARA, J. M. TOUR, AND P. S. WEISS. **Conductance switching in single molecules through conformational changes.** *Science*, **292**(5525):2303–2307, 2001. 129
- [130] T. YOKOYAMA, S. YOKOYAMA, T. KAMIKADO, Y. OKUNO, AND S. MASHIKO. **Selective assembly on a surface of supramolecular aggregates with controlled size and shape.** *Nature*, **413**(6856):619–621, 2001. 112
- [131] L. ZHANG, Z. CHENG, Q. HUAN, X. HE, X. LIN, L. GAO, Z. DENG, N. JIANG, Q. LIU, S. DU, H. GUO, AND H. J. GAO. **Site- and configuration-selective anchoring of**

- iron-phthalocyanine on the step edges of Au(111) surface.** *Journal of Physical Chemistry C*, **115**(21):10791–10796, 2011. 116
- [132] J. KRÖGER, H. JENSEN, N. NÉEL, AND R. BERNDT. **Self-organization of cobalt-phthalocyanine on a vicinal gold surface revealed by scanning tunnelling microscopy.** *Surface Science*, **601**(18):4180–4184, 2007. 116
- [133] E. ANNESE, J. FUJII, I. VOBORNIK, AND G. ROSSI. **Structure and electron states of co-phthalocyanine interacting with the Cu(111) surface.** *Journal of Physical Chemistry C*, **115**(35):17409–17416, 2011. 116
- [134] Y. ALFREDSSON, B. BRENA, K. NILSON, J. ÅHLUND, L. KJELDGAARD, M. NYBERG, Y. LUO, N. MÅRTENSSON, A. SANDELL, C. PUGLIA, AND H. SIEGBAHN. **Electronic structure of a vapor-deposited metal-free phthalocyanine thin film.** *Journal of Chemical Physics*, **122**(21), 2005. 120, 121
- [135] K. MANANDHAR AND B. A. PARKINSON. **Photoemission and STM Study of the Morphology and Barrier Heights at the Interface between Perylene and Noble Metal (111) Surfaces.** *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**(36):15394–15402, 2010. 120
- [136] S. KERA, M. B. CASU, K. R. BAUCHSPIESS, D. BATCHELOR, T. SCHMIDT, AND E. UMBACH. **Growth mode and molecular orientation of phthalocyanine molecules on metal single crystal substrates: A NEXAFS and XPS study.** *Surface Science*, **600**(5):1077–1084, 2006. 121
- [137] S. KERA, M. B. CASU, A. SCHÖLL, TH SCHMIDT, D. BATCHELOR, E. RÜHL, AND E. UMBACH. **High-resolution inner-shell excitation spectroscopy of H 2-phthalocyanine.** *Journal of Chemical Physics*, **125**(1), 2006. 122, 124
- [138] M. BÖHRINGER, R. BERNDT, AND W. D. SCHNEIDER. **Transition from three-dimensional to two-dimensional faceting of Ag(110) induced by Cu-phthalocyanine.** *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **55**(3):1384–1387, 1997. 126, 128
- [139] M. SCHUNACK, L. PETERSEN, A. KÜHNLE, E. LÆGSGAARD, I. STENSGAARD, I. JOHANNSEN, AND F. BESENBACHER. **Anchoring of organic molecules to a metal surface: HtBDC on Cu(110).** *Physical Review Letters*, **86**(3):456–459, 2001. 126, 128
- [140] M. SCHUNACK, E. LGSGAARD, I. STENSGAARD, AND F. BESENBACHER. **A chiral metal surface.** *Angewandte Chemie - International Edition*, **40**(14):2623–2626, 2001.
- [141] J. WECKESSER, C. CEPEK, R. FASEL, J. V. BARTH, F. BAUMBERGER, T. GREBER, AND K. KERN. **Binding and ordering of C60 on Pd(110): Investigations at the local and mesoscopic scale.** *Journal of Chemical Physics*, **115**(19):9001–9009, 2001.
- [142] J. K. GIMZEWSKI, S. MODESTI, AND R. R. SCHLITTLER. **Cooperative self-assembly of Au atoms and C60 on Au(110) surfaces.** *Physical Review Letters*, **72**(7):1036–1039, 1994. 126, 128

REFERENCIAS

- [143] F. M. LEIBSLE, S. HAQ, B. G. FREDERICK, M. BOWKER, AND N. V. RICHARDSON. **Molecularly induced step faceting on Cu(110) surfaces.** *Surface Science*, **343**(3):L1175–L1181, 1995. 128, 129
- [144] S. J. HARRINGTON, K. V. KILWAY, D. M. ZHU, J. M. PHILLIPS, AND F. M. LEIBSLE. **Formate-induced destabilization of the Cu(110) surface.** *Surface Science*, **600**(6):1193–1200, 2006. 128
- [145] J. I. PASCUAL, J. V. BARTH, G. CEBALLOS, G. TRIMARCHI, A. DE VITA, K. KERN, AND H. P. RUST. **Mesoscopic chiral reshaping of the Ag(110) surface induced by the organic molecule PVBA.** *Journal of Chemical Physics*, **120**(24):11367–11370, 2004.
- [146] Q. CHEN, D. J. FRANKEL, AND N. V. RICHARDSON. **Organic adsorbate induced surface reconstruction: p-aminobenzoic acid on Cu110.** *Langmuir*, **17**(26):8276–8280, 2001. 128
- [147] M. BOWKER, S. POULSTON, R. A. BENNETT, AND P. STONE. **Gross rearrangement of metal atoms during surface reactions.** *Journal of Physics Condensed Matter*, **10**(35):7713–7722, 1998. 128, 129
- [148] Q. CHEN AND N. V. RICHARDSON. **Surface facetting induced by adsorbates.** *Progress in Surface Science*, **73**(4-8):59–77, 2003.
- [149] F. M. LEIBSLE, S. M. FRANCIS, R. DAVIS, N. XIANG, S. HAQ, AND M. BOWKER. **Scanning tunneling microscopy studies of formaldehyde synthesis on Cu(110).** *Physical Review Letters*, **72**(16):2569–2572, 1994. 129
- [150] M. C. LENNARTZ, N. ATODIRESEI, L. MÜLLER-MESKAMP, S. KARTHÄUSER, R. WASER, AND S. BLÜGEL. **Cu-atom-mediated bonding in close-packed benzoate/Cu(110)-systems.** *Langmuir*, **25**(2):856–864, 2009.
- [151] B. G. FREDERICK, F. M. LEIBSLE, S. HAQ, AND N. V. RICHARDSON. **Evolution of lateral order and molecular reorientation in the benzoate/Cu(110) system.** *Surface Review and Letters*, **3**(4):1523–1546, 1996.
- [152] M. BOWKER, E. ROWBOTHAM, F. M. LEIBSLE, AND S. HAQ. **The adsorption and decomposition of formic acid on Cu110.** *Surface Science*, **349**(2):97–110, 1996.
- [153] S. M. YORK, S. HAQ, K. V. KILWAY, J. M. PHILLIPS, AND F. M. LEIBSLE. **STM, FTIR and quantum chemical calculation studies of acetate structures on Cu(1 1 0) surfaces.** *Surface Science*, **522**(1-3):34–46, 2003. 128
- [154] M. STÖHR, M. GABRIEL, AND R. MÖLLER. **Investigation of the growth of PTCDA on Cu(1 1 0): An STM study.** *Surface Science*, **507-510**:330–334, 2002. 128
- [155] R. OTERO, F. ROSEI, Y. NAITOH, P. JIANG, P. THOSTRUP, A. GOURDON, E. LAEGSGAARD, I. STENSGAARD, C. JOACHIM, AND F. BESENBACHER. **Nanostructuring Cu Surfaces Using Custom-Designed Molecular Molds.** *Nano Letters*, **4**(1):75–78, 2004. 128, 132

- [156] A. KÜHNLE, S. VOLLMER, T. R. LINDEROTH, G. WITTE, C. WÖLL, AND F. BESEN-BACHER. **Adsorption of dodecanethiol on Cu(110): Structural ordering upon thiolate formation.** *Langmuir*, **18**(14):5558–5565, 2002.
- [157] R. NOWAKOWSKI, C. SEIDEL, AND H. FUCHS. *Phys. Rev. B*, **63**19:5418, 2001. 128
- [158] P. W. MURRAY, M. Ø PEDERSEN, E. LÆGSGAARD, I. STENSGAARD, AND F. BESEN-BACHER. **Growth of C60 on Cu(110) and Ni(110) surfaces: C60-induced interfacial roughening.** *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **55**(15):9360–9363, 1997. 128
- [159] A. COSSARO, D. CVETKO, G. BAVDEK, L. FLOREANO, R. GOTTER, A. MORGANTE, F. EVANGELISTA, AND A. RUOCCO. **Copper-phthalocyanine induced reconstruction of Au(110).** *Journal of Physical Chemistry B*, **108**(38):14671–14676, 2004. 128
- [160] T. A. JUNG, R. R. SCHLITTLER, J. K. GIMZEWSKI, H. TANG, AND C. JOACHIM. **Controlled room-temperature positioning of individual molecules: Molecular flexure and motion.** *Science*, **271**(5246):181–184, 1996. 129
- [161] T. W. FISHLOCK, A. ORAL, R. G. EGDELL, AND J. B. PETHICA. **Manipulation of atoms across a surface at room temperature.** *Nature*, **404**(6779):743–745, 2000.
- [162] X. D. CUI, A. PRIMAK, X. ZARATE, J. TOMFOHR, O. F. SANKEY, A. L. MOORE, T. A. MOORE, D. GUST, G. HARRIS, AND S. M. LINDSAY. **Reproducible measurement of single-molecule conductivity.** *Science*, **294**(5542):571–574, 2001.
- [163] A. R. PEASE, J. O. JEPPESEN, J. F. STODDART, Y. LUO, C. P. COLLIER, AND J. R. HEATH. **Switching devices based on interlocked molecules.** *Accounts of Chemical Research*, **34**(6):433–444, 2001. 129
- [164] V. J. LANGLAIS, R. R. SCHLITTLER, H. TANG, A. GOURDON, C. JOACHIM, AND J. K. GIMZEWSKI. **Spatially resolved tunneling along a molecular wire.** *Physical Review Letters*, **83**(14):2809–2812, 1999. 132
- [165] T. YOKOYAMA AND Y. TOMITA. **Temperature dependence of conformation and self-assembly of Pt-TBPP on Ag(110).** *Journal of Chemical Physics*, **129**(16), 2008. 132
- [166] G. ANTCHAK AND G. EHRLICH. **Jump processes in surface diffusion.** *Surface Science Reports*, **62**(2):39–61, 2007. 134
- [167] R. L. SCHWOEBEL AND E. J. SHIPSEY. **Step motion on crystal surfaces.** *Journal of Applied Physics*, **37**(10):3682–3686, 1966. 134
- [168] G. EHRLICH AND F. G. HUDDA. **Atomic view of surface self-diffusion: Tungsten on tungsten.** *The Journal of Chemical Physics*, **44**(3):1039–1049, 1966. 134
- [169] Y. NIWA, H. KOBAYASHI, AND T. TSUCHIYA. **X-ray photoelectron spectroscopy of tetraphenylporphyrin and phthalocyanine.** *The Journal of Chemical Physics*, **60**(3):799–807, 1974. 142

REFERENCIAS

- [170] N. PAPAGEORGIOU, Y. FERRO, E. SALOMON, A. ALLOUCHE, J. M. LAYET, L. GIOVANELLI, AND G. LE LAY. **Geometry and electronic structure of lead phthalocyanine: Quantum calculations via density-functional theory and photoemission measurements.** *Physical Review B*, **68**(23):235105, 2003. 142, 143, 144
- [171] K. J. BØRVE, L. J. SÆTHRE, T. D. THOMAS, T. X. CARROLL, N. BERRAH, J. D. BOZEK, AND E. KUKK. **Vibronic structure in the carbon 1s photoelectron spectra of HCCH and DCCD.** *Physical Review A*, **63**(1):012506, 2000. 143
- [172] H. ISHII, K. SUGIYAMA, E. ITO, AND K. SEKI. **Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces.** *Advanced Materials*, **11**(8):605–625, 1999. 144
- [173] V. V. MASLYUK, V. Y. ARISTOV, O. V. MOLODTSOVA, D. V. VYALIKH, V. M. ZHILIN, Y. A. OSSIPYAN, T. BREDOW, I. MERTIG, AND M. KNUPFER. **The electronic structure of cobalt phthalocyanine.** *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, **94**(3):485–489, 2009. 144
- [174] J. ÅHLUND, K. NILSON, J. SCHIESSLING, L. KJELDGAARD, S. BERNER, N. MÅRTENSSON, C. PUGLIA, B. BRENA, M. NYBERG, AND Y. LUO. **The electronic structure of iron phthalocyanine probed by photoelectron and x-ray absorption spectroscopies and density functional theory calculations.** *Journal of Chemical Physics*, **125**(3), 2006. 144
- [175] L. SCUDIERO, D. E. BARLOW, AND K. W. HIPPS. **Scanning tunneling microscopy, orbital-mediated tunneling spectroscopy, and ultraviolet photoelectron spectroscopy of nickel(II) octaethylporphyrin deposited from vapor.** *Journal of Physical Chemistry B*, **106**(5):996–1003, 2002. 149
- [176] A. RESTA, R. FELICI, M. KUMAR, AND M. PEDIO. **Ni and Cu octaethyl porphyrins ordered monolayer on Au(111) surfaces.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, **356**(37–40):1951–1954, 2010. 149
- [177] YUN BAI. *Photoelectron Spectroscopic Investigations of Porphyrins and Phthalocyanines on Ag(111) and Au(111): Adsorption and Reactivity.* PhD thesis, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2010. 149
- [178] V. CARRAVETTA, G. POLZONETTI, G. IUCCI, M. V. RUSSO, G. PAOLUCCI, AND M. BARNABA. **High resolution NEXAFS spectroscopy study of gas-phase phenylacetylene: Experiment and theory.** *Chemical Physics Letters*, **288**(1):37–46, 1998. 150
- [179] G. POLZONETTI, A. FERRI, M. V. RUSSO, G. IUCCI, S. LICOCIA, AND R. PAOLESSE. **Platinum complex/Zn-porphyrin macrosystem assemblies: Electronic structure and conformational investigation by x-ray photoelectron spectroscopy.** *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, **17**(3):832–839, 1999. 150

-
- [180] DIMAS G. DE OTEYZA, JUAN M. GARCÍA-LASTRA, MARTINA CORSO, BRYAN P. DOYLE, LUCA FLOREANO, ALBERTO MORGANTE, YUTAKA WAKAYAMA, ANGEL RUBIO, AND J. ENRIQUE ORTEGA. **Customized Electronic Coupling in Self-Assembled Donor-Acceptor Nanostructures.** *Advanced Functional Materials*, **19**(22):3567–3573, 2009. 157
 - [181] R. PÜTTNER, C. KOLCZEWSKI, M. MARTINS, A. S. SCHLACHTER, G. SNELL, M. SANT’ANNA, J. VIEFHAUS, K. HERMANN, AND G. KAINDL. **The C 1s NEXAFS spectrum of benzene below threshold: Rydberg or valence character of the unoccupied π -type orbitals.** *Chemical Physics Letters*, **393**(4?6):361–366, 2004. 157
 - [182] P. PALMGREN, K. NILSON, S. YU, F. HENNIES, T. ANGOT, J. M. LAYET, G. LE LAY, AND M. GOTHELID. **Strong Interactions in Dye-Sensitized Interfaces.** *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**(15):5972–5977, 2008. 163
 - [183] SHUN YU, SAREH AHMADI, CHENGHUA SUN, POOYA TABIB ZADEH ADIBI, WINNIE CHOW, ANNETTE PIETZSCH, AND MATS GOTHELID. **Inhomogeneous charge transfer within monolayer zinc phthalocyanine absorbed on TiO₂(110).** *The Journal of Chemical Physics*, **136**(15):154703–9, 2012. 163
 - [184] RADU D RUGESCU. *Solar Energy*. InTech, hard cover edition, 2010. 170
 - [185] B. O’REGAN AND M. GRÄTZEL. **A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films.** *Nature*, **353**(6346):737–740, 1991. 170, 171
 - [186] M. K. NAZEERUDDIN, F. DE ANGELIS, S. FANTACCI, A. SELLONI, G. VISCARDI, P. LISKA, S. ITO, B. TAKERU, AND M. GRÄTZEL. **Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers.** *Journal of the American Chemical Society*, **127**(48):16835–16847, 2005. 170
 - [187] Y. CHIBA, A. ISLAM, Y. WATANABE, R. KOMIYA, N. KOIDE, AND L. HAN. **Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1 %.** *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, **45**(24-28):L638–L640, 2006.
 - [188] F. GAO, Y. WANG, J. ZHANG, D. SHI, M. WANG, R. HUMPHRY-BAKER, P. WANG, S. M. ZAKEERUDDIN, AND M. GRÄTZEL. **A new heteroleptic ruthenium sensitizer enhances the absorptivity of mesoporous titania film for a high efficiency dye-sensitized solar cell.** *Chemical Communications*, (23):2635–2637, 2008. 170
 - [189] T. HORIUCHI, H. MIURA, AND S. UCHIDA. **Highly-efficient metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells.** *Chemical Communications*, **9**(24):3036–3037, 2003. 171
 - [190] T. HORIUCHI, H. MIURA, K. SUMIOKA, AND S. UCHIDA. **High efficiency of dye-sensitized solar cells based on metal-free indoline dyes.** *Journal of the American Chemical Society*, **126**(39):12218–12219, 2004.
 - [191] S. ITO, S. M. ZAKEERUDDIN, R. HUMPHRY-BAKER, P. LISKA, R. CHARVET, P. COMTE, M. K. NAZEERUDDIN, P. PÉCHY, M. TAKATA, H. MIURA, S. UCHIDA, AND M. GRÄTZEL. **High-efficiency organic-dye-sensitized solar cells controlled by**

REFERENCIAS

- nanocrystalline-TiO₂ electrode thickness.** *Advanced Materials*, **18**(9):1202–1205, 2006.
- [192] T. KITAMURA, M. IKEDA, K. SHIGAKI, T. INOUE, N. A. ANDERSON, X. AI, T. LIAN, AND S. YANAGIDA. **Phenyl-Conjugated Oligoene Sensitizers for TiO₂ Solar Cells.** *Chemistry of Materials*, **16**(9):1806–1812, 2004.
- [193] K. HARA, T. SATO, R. KATOH, A. FURUBE, T. YOSHIHARA, M. MURAI, M. KURASHIGE, S. ITO, A. SHINPO, S. SUGA, AND H. ARAKAWA. **Novel conjugated organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells.** *Advanced Functional Materials*, **15**(2):246–252, 2005.
- [194] S. KIM, H. CHOI, C. BAIK, K. SONG, S. O. KANG, AND J. KO. **Synthesis of conjugated organic dyes containing alkyl substituted thiophene for solar cell.** *Tetrahedron*, **63**(46):11436–11443, 2007.
- [195] S. KIM, H. CHOI, D. KIM, K. SONG, S. O. KANG, AND J. KO. **Novel conjugated organic dyes containing bis-dimethylfluorenyl amino phenyl thiophene for efficient solar cell.** *Tetrahedron*, **63**(37):9206–9212, 2007.
- [196] I. JUNG, K. L. JAE, H. S. KYU, K. SONG, O. K. SANG, AND J. KO. **Synthesis and photovoltaic properties of efficient organic dyes containing the benzo[b]furan moiety for solar cells.** *Journal of Organic Chemistry*, **72**(10):3652–3658, 2007.
- [197] M. VELUSAMY, K. R. J. THOMAS, J. T. LIN, Y. C. HSU, AND K. C. HO. **Organic dyes incorporating low-band-gap chromophores for dye-sensitized solar cells.** *Organic Letters*, **7**(10):1899–1902, 2005.
- [198] D. P. HAGBERG, T. EDVINSSON, T. MARINADO, G. BOSCHLOO, A. HAGFELDT, AND L. SUN. **A novel organic chromophore for dye-sensitized nanostructured solar cells.** *Chemical Communications*, (21):2245–2247, 2006.
- [199] M. LIANG, W. XU, F. CAI, P. CHEN, B. PENG, J. CHEN, AND Z. LI. **New triphenylamine-based organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells.** *Journal of Physical Chemistry C*, **111**(11):4465–4472, 2007.
- [200] S. FERRERE, A. ZABAN, AND B. A. GREGG. **Dye sensitization of nanocrystalline tin oxide by perylene derivatives.** *Journal of Physical Chemistry B*, **101**(23):4490–4493, 1997.
- [201] S. FERRERE AND B. A. GREGG. **New perylenes for dye sensitization of TiO₂.** *New Journal of Chemistry*, **26**(9):1155–1160, 2002.
- [202] Y. SHIBANO, T. UMEYAMA, Y. MATANO, AND H. IMAHORI. **Electron-donating perylene tetracarboxylic acids for dye-sensitized solar cells.** *Organic Letters*, **9**(10):1971–1974, 2007.
- [203] A. EHRET, L. STUHL, AND M. T. SPITLER. **Spectral sensitization of TiO₂ nanocrystalline electrodes with aggregated cyanine dyes.** *Journal of Physical Chemistry B*, **105**(41):9960–9965, 2001.

- [204] S. USHIRODA, N. RUZYCKI, Y. LU, M. T. SPITLER, AND B. A. PARKINSON. **Dye sensitization of the anatase (101) crystal surface by a series of dicarboxylated thiacyanine dyes.** *Journal of the American Chemical Society*, **127**(14):5158–5168, 2005.
- [205] S. TATAY, S. A. HAQUE, B. O'REGAN, J. R. DURRANT, W. J. H. VERHEES, J. M. KROON, A. VIDAL-FERRAN, P. GAVIÑA, AND E. PALOMARES. **Kinetic competition in liquid electrolyte and solid-state cyanine dye sensitized solar cells.** *Journal of Materials Chemistry*, **17**(29):3037–3044, 2007.
- [206] Q. H. YAO, L. SHAN, F. Y. LI, D. D. YIN, AND C. H. HUANG. **An expanded conjugation photosensitizer with two different adsorbing groups for solar cells.** *New Journal of Chemistry*, **27**(8):1277–1283, 2003.
- [207] Y. S. CHEN, C. LI, Z. H. ZENG, W. B. WANG, X. S. WANG, AND B. W. ZHANG. **Efficient electron injection due to a special adsorbing group's combination of carboxyl and hydroxyl: Dye-sensitized solar cells based on new hemicyanine dyes.** *Journal of Materials Chemistry*, **15**(16):1654–1661, 2005.
- [208] K. HARA, T. SATO, R. KATOH, A. FURUBE, Y. OHGA, A. SHINPO, S. SUGA, K. SAYAMA, H. SUGIHARA, AND H. ARAKAWA. **Molecular design of coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells.** *Journal of Physical Chemistry B*, **107**(2):597–606, 2003.
- [209] A. MORANDEIRA, G. BOSCHLOO, A. HAGFELDT, AND L. HAMMARSTRÖM. **Photoinduced ultrafast dynamics of coumarin 343 sensitized p-type-nanostructured NiO films.** *Journal of Physical Chemistry B*, **109**(41):19403–19410, 2005.
- [210] N. KOUMURA, Z. S. WANG, S. MORI, M. MIYASHITA, E. SUZUKI, AND K. HARA. **Alkyl-functionalized organic dyes for efficient molecular photovoltaics.** *Journal of the American Chemical Society*, **128**(44):14256–14257, 2006.
- [211] T. BESSHO, S. M. ZAKEERUDDIN, C. Y. YEH, E. W. G. DIAU, AND M. GRÄTZEL. **Highly efficient mesoscopic dye-sensitized solar cells based on donor-acceptor-substituted porphyrins.** *Angewandte Chemie - International Edition*, **49**(37):6646–6649, 2010. 171
- [212] W. M. CAMPBELL, A. K. BURRELL, D. L. OFFICER, AND K. W. JOLLEY. **Porphyrins as light harvesters in the dye-sensitised TiO₂ solar cell.** *Coordination Chemistry Reviews*, **248**(13-14):1363–1379, 2004. 171
- [213] L. VAYSSIÈRES. **Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions.** *Advanced Materials*, **15**(5):464–466, 2003. 172
- [214] J. B. BAXTER AND E. S. AYDIL. **Nanowire-based dye-sensitized solar cells.** *Applied Physics Letters*, **86**(5):1–3, 2005.
- [215] J. B. BAXTER, A. M. WALKER, K. VAN OMMERING, AND E. S. AYDIL. **Synthesis and characterization of ZnO nanowires and their integration into dye-sensitized solar cells.** *Nanotechnology*, **17**(11):S304–S312, 2006.

REFERENCIAS

- [216] K. S. LESCHKIES, R. DIVAKAR, J. BASU, E. ENACHE-POMMER, J. E. BOERCKER, C. B. CARTER, U. R. KORTSHAGEN, D. J. NORRIS, AND E. S. AYDIL. **Photosensitization of ZnO nanowires with CdSe quantum dots for photovoltaic devices.** *Nano Letters*, **7**(6):1793–1798, 2007.
- [217] D. C. OLSON, Y. J. LEE, M. S. WHITE, N. KOPIDAKIS, S. E. SHAHEEN, D. S. GINLEY, J. A. VOIGT, AND J. W. P. HSU. **Effect of polymer processing on the performance of poly(3-hexylthiophene)/ ZnO nanorod photovoltaic devices.** *Journal of Physical Chemistry C*, **111**(44):16640–16645, 2007.
- [218] J. J. UHLRICH, R. FRANKING, R. J. HAMERS, AND T. F. KUECH. **Sulfide treatment of ZnO single crystals and nanorods and the effect on P3HT-ZnO photovoltaic device properties.** *Journal of Physical Chemistry C*, **113**(50):21147–21154, 2009.
- [219] R. TENA-ZAERA, J. ELIAS, C. LÉVY-CLÉMENT, I. MORA-SERÓ, Y. LUO, AND J. BISQUERT. **Electrodeposition and impedance spectroscopy characterization of ZnO nanowire arrays.** *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, **205**(10):2345–2350, 2008. 172, 174, 183
- [220] Q. ZHANG, T. P. CHOU, B. RUSSO, S. A. JENEKHE, AND G. CAO. **Aggregation of ZnO nanocrystallites for high conversion efficiency in dye-sensitized solar cells.** *Angewandte Chemie - International Edition*, **47**(13):2402–2406, 2008. 172
- [221] T. YOSHIDA, J. ZHANG, D. KOMATSU, S. SAWATANI, H. MINOURA, T. PAUPORTÉ, D. LINCOT, T. OEKERMANN, D. SCHLETTWEIN, H. TADA, D. WÖHRLE, K. FUNABIKI, M. MATSUI, H. MIURA, AND H. YANAGI. **Electrodeposition of inorganic/organic hybrid thin films.** *Advanced Functional Materials*, **19**(1):17–43, 2009. 172
- [222] F. XU, M. DAI, Y. LU, AND L. SUN. **Hierarchical ZnO nanowire-nanosheet architectures for high power conversion efficiency in dye-sensitized solar cells.** *Journal of Physical Chemistry C*, **114**(6):2776–2782, 2010.
- [223] M. SAITO AND S. FUJIHARA. **Large photocurrent generation in dye-sensitized ZnO solar cells.** *Energy and Environmental Science*, **1**(2):280–283, 2008.
- [224] E. GUILLÉN, J. IDÍGORAS, T. BERGER, J. A. ANTA, C. FERNÁNDEZ-LORENZO, R. ALCÁNTARA, J. NAVAS, AND J. MARTÍN-CALLEJA. **ZnO-based dye solar cell with pure ionic-liquid electrolyte and organic sensitizer: The relevance of the dye-oxide interaction in an ionic-liquid medium.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**(1):207–213, 2011. 175, 183, 186
- [225] E. GUILLÉN, E. AZACETA, L. M. PETER, A. ZUKAL, R. TENA-ZAERA, AND J. A. ANTA. *Energy Environ. Sci.*, **4**:245, 2011. 172, 175, 183, 186
- [226] M. LAW, L. E. GREENE, J. C. JOHNSON, R. SAYKALLY, AND P. YANG. **Nanowire dye-sensitized solar cells.** *Nature Materials*, **4**(6):455–459, 2005. 172

- [227] F. YAN, L. HUANG, J. ZHENG, J. HUANG, Z. LIN, F. HUANG, AND M. WEI. **Effect of surface etching on the efficiency of ZnO-based dye-sensitized solar cells.** *Langmuir*, **26**(10):7153–7156, 2010. 172, 184
- [228] E. GUILLÉN, F. CASANUEVA, J. A. ANTA, A. VEGA-POOT, G. OSKAM, R. ALCÁNTARA, C. FERNÁNDEZ-LORENZO, AND J. MARTÍN-CALLEJA. **Photovoltaic performance of nanostructured zinc oxide sensitised with xanthene dyes.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **200**(2-3):364–370, 2008.
- [229] KARIN KEIS, JAN LINDGREN, STEN-ERIC LINDQUIST, AND ANDERS HAGFELDT. **Studies of the adsorption process of Ru complexes in nanoporous ZnO electrodes.** *Langmuir*, **16**(10):4688–4694, 2000. 172, 184
- [230] S. PEULON AND D. LINCOT. **Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films.** *Advanced Materials*, **8**(2):166–170, 1996. 174
- [231] G. CHEN, K. ZHENG, X. MO, D. SUN, AND Q. MENG. **Metal-free indoline dye sensitized zinc oxide nanowires solar cell.** *Materials Letters*, **64**(12):1336–1339, 2010. 176
- [232] G. WEGNER, P. BAUM, M. MÜLLER, J. NORWIG, AND K. LANDFESTER. *Macromol. Symp.*, **175**:349–355, 2001.
- [233] V. THAVASI, V. RENUGOPALAKRISHNAN, R. JOSE, AND S. RAMAKRISHNA. **Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells.** *Materials Science and Engineering R: Reports*, **63**(3):81–99, 2009. 178, 186
- [234] MD K. NAZEERUDDIN, R. HUMPHRY-BAKER, P. LISKA, AND M. GRÄTZEL. **Investigation of sensitizer adsorption and the influence of protons on current and voltage of a dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell.** *Journal of Physical Chemistry B*, **107**(34):8981–8987, 2003. 176, 178
- [235] K. MURAKOSHI, G. KANO, Y. WADA, S. YANAGIDA, H. MIYAZAKI, M. MATSUMOTO, AND S. MURASAWA. **Importance of binding states between photosensitizing molecules and the TiO₂ surface for efficiency in a dye-sensitized solar cell.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **396**(1-2):27–34, 1995. 178
- [236] F. DE ANGELIS, S. FANTACCI, A. SELLONI, M. K. NAZEERUDDIN, AND M. GRÄTZEL. **First-principles modeling of the adsorption geometry and electronic structure of Ru(II) dyes on extended TiO₂ substrates for dye-sensitized solar cell applications.** *Journal of Physical Chemistry C*, **114**(13):6054–6061, 2010. 178
- [237] F. DE ANGELIS, S. FANTACCI, A. SGAMELLOTTI, M. PIZZOTTI, F. TESSORE, AND A. ORBELLI BIROLI. **Time-dependent and coupled-perturbed DFT and HF investigations on the absorption spectrum and non-linear optical properties of push-pull M(II)-porphyrin complexes (M = Zn, Cu, Ni).** *Chemical Physics Letters*, **447**(1-3):10–15, 2007. 178

REFERENCIAS

- [238] J. H. YUM, S. R. JANG, R. HUMPHRY-BAKER, M. GRÄTZE, J. J. CID, T. TORRES, AND MD K. NAZEERUDDIN. **Effect of coadsorbent on the photovoltaic performance of zinc pthalocyanine-sensitized solar cells.** *Langmuir*, **24**(10):5636–5640, 2008. 180
- [239] J. H. YUM, P. WALTER, S. HUBER, D. RENTSCH, T. GEIGER, F. NÜESCH, F. DE ANGELIS, M. GRÄTZEL, AND M. K. NAZEERUDDIN. **Efficient far red sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by an unsymmetrical squaraine dye.** *Journal of the American Chemical Society*, **129**(34):10320–10321, 2007.
- [240] A. KAY AND M. GRÄTZEL. **Artificial photosynthesis. 1. Photosensitization of TiO₂ solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins.** *Journal of Physical Chemistry*, **97**(23):6272–6277, 1993.
- [241] G. SCHLICHTHÖRL, S. Y. HUANG, J. SPRAGUE, AND A. J. FRANK. **Band edge movement and recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells: A study by intensity modulated photovoltage spectroscopy.** *Journal of Physical Chemistry B*, **101**(41):8141–8155, 1997.
- [242] A. ZABAN, S. FERRERE, AND B. A. GREGG. **Relative energetics at the semiconductor/sensitizing dye/electrolyte interface.** *Journal of Physical Chemistry B*, **102**(2):452–460, 1998.
- [243] H. KUSAMA AND H. ARAKAWA. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **81**:8, 2004. 180
- [244] S. TORBRÜGGE, F. OSTENDORF, AND M. REICHLING. **Stabilization of zinc-terminated ZnO(0001) by a modified surface stoichiometry.** *Journal of Physical Chemistry C*, **113**(12):4909–4914, 2009. 182
- [245] N. JEDRECY, M. SAUVAGE-SIMKIN, AND R. PINCHAUX. **Hexagonal polar ZnO(0001)-(1×1) surfaces: Structural features as stemming from X-ray diffraction.** *Applied Surface Science*, **162**:69–73, 2000.
- [246] O. DULUB, U. DIEBOLD, AND G. KRESSE. **Novel stabilization mechanism on polar surfaces: ZnO(0001)-Zn.** *Physical Review Letters*, **90**(1):016102/1–016102/4, 2003.
- [247] S. T. KING, S. S. PARIHAR, K. PRADHAN, H. T. JOHNSON-STEIGELMAN, AND P. F. LYMAN. **Observation of a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\mathbf{R}30^\circ$ reconstruction on O-polar ZnO surfaces.** *Surface Science*, **602**(22):L131–L134, 2008. 182
- [248] H. HORIUCHI, R. KATOH, K. HARA, M. YANAGIDA, S. MURATA, H. ARAKAWA, AND M. TACHIYA. **Electron injection efficiency from excited N₃ into nanocrystalline ZnO films: Effect of $(\text{N}^{3-}\text{Zn}^{2+})$ aggregate formation.** *Journal of Physical Chemistry B*, **107**(11):2570–2574, 2003. 184
- [249] Z. L. S. SEOW, A. S. W. WONG, V. THAVASI, R. JOSE, S. RAMAKRISHNA, AND G. W. HO. **Controlled synthesis and application of ZnO nanoparticles, nanorods and nanospheres in dye-sensitized solar cells.** *Nanotechnology*, **20**(4), 2009.

- [250] K. WESTERMARK, H. RENSMO, H. SIEGBAHN, K. KEIS, A. HAGFELDT, L. OJAMÄE, AND P. PERSSON. **PES studies of Ru(dcbpyH₂)₂(NCS)₂ adsorption on nanostructured ZnO for solar cell applications.** *Journal of Physical Chemistry B*, **106**(39):10102–10107, 2002.
- [251] O. TARATULA, E. GALOPPINI, R. MENDELSON, P. I. REYES, Z. ZHANG, Z. DUAN, J. ZHONG, AND Y. LU. **Stepwise functionalization of ZnO nanotips with DNA.** *Langmuir*, **25**(4):2107–2113, 2009.
- [252] T. P. CHOU, Q. ZHANG, AND G. CAO. **Effects of dye loading conditions on the energy conversion efficiency of ZnO and TiO₂ dye-sensitized solar cells.** *Journal of Physical Chemistry C*, **111**(50):18804–18811, 2007. 184
- [253] C. W. LEE, H. P. LU, C. M. LAN, Y. L. HUANG, Y. R. LIANG, W. N. YEN, Y. C. LIU, Y. S. LIN, E. W. G. DIAU, AND C. Y. YEH. **Novel zinc porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells: Synthesis and spectral, electrochemical, and photovoltaic properties.** *Chemistry - A European Journal*, **15**(6):1403–1412, 2009. 186
- [254] **Trabajo interno llevado a cabo en colaboración con Dr. Eliza Palacios-Lidón de la Universidad de Murcia.** 186